This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

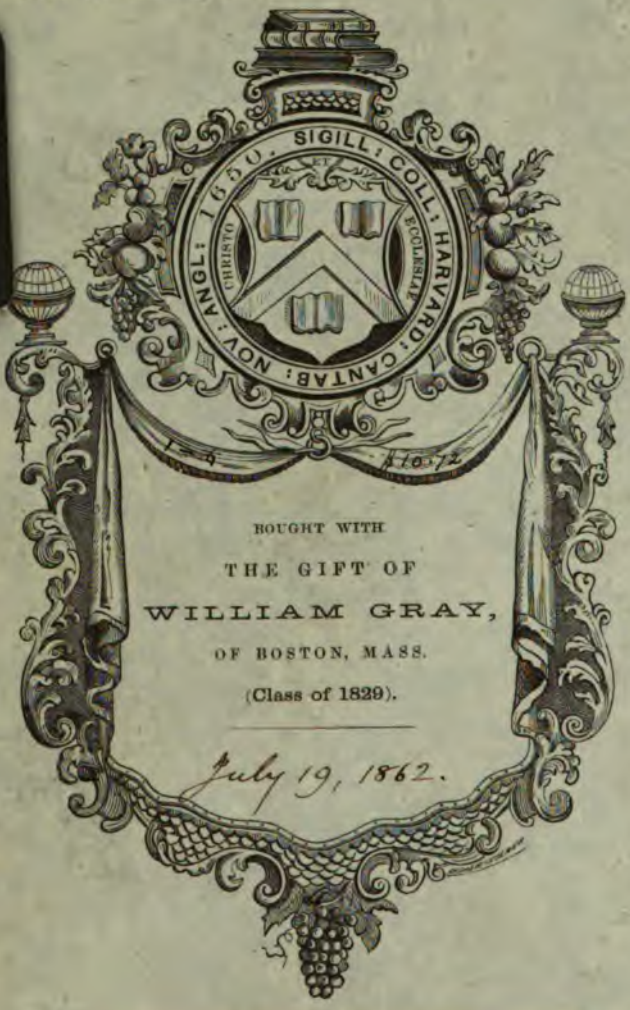
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

~~31 150~~

Chem 7108.56



BOUGHT WITH

THE GIFT OF

WILLIAM GRAY,

OF BOSTON, MASS.

(Class of 1829).

July 19, 1862.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

Digitized by Google

Paris. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et Cie, rue Jacob, 56.

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE

PAR

M. G. BARRUEL

EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ANCIEN ESSAYEUR DE LA FABRICATION DES MONNAIES

TOME PREMIER

Consacré aux généralités préliminaires, à l'étude des corps non métalliques, à leurs combinaisons, aux généralités sur les métaux et leurs combinaisons.
Ce volume traite de l'éclairage au gaz,
et de tout ce qui est susceptible d'applications dans l'industrie.

PARIS
LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE
RUE JACOB, 56

1856

Toute réserve de reproduction et de traduction de cet ouvrage dans les pays étrangers est faite conformément à la loi.

Digitized by Google

Chem 7108.56

1862, July 19.
6 Vol. $10.72
Gray Fund.

Digitized by Google

PRÉFACE.

Dans l'ouvrage que nous publions sous le titre de *Chimie technique appliquée aux arts, à l'industrie, à la pharmacie et à l'agriculture,* nous avons suivi les théories professées à la Faculté des sciences par MM. Dumas et Balard. Leurs brillantes leçons ont propagé parmi leurs nombreux auditeurs le goût de l'étude de la chimie, et, grâce à elles, ils ont pu se livrer avec fruit à l'étude de cette science.

Nous nous sommes abstenu de parler de théories nouvelles qui, bien que fondées sur des raisonnements plausibles, tiennent plutôt à la philosophie de la science qu'aux applications que l'on peut en faire dans l'industrie. Elles auraient peut-être l'inconvénient de faire confusion dans l'esprit des lecteurs. Le seul changement que nous ayons fait consiste à avoir remplacé le nom *azote* par celui de *nitrogène,* dont se servent avec raison les chimistes des autres pays. On peut bien, en effet, avec le mot *azote* former les mots *acides azotique, azoteux,* et *azotates* ou *azotites;* mais il est impossible d'en former des expressions qui répondent à *vapeurs nitreuses, nitre, nitrière, nitrification,* expressions que l'on est obligé d'employer, quoique d'ailleurs on dise *azote, acide azotique,* etc., ce qui est peu logique.

Nous nous sommes attaché à donner les détails les plus explicites sur les procédés employés dans les arts; détails que l'on est obligé d'omettre en grande partie dans les cours publics. Le peu de temps consacré à ces cours oblige le professeur à se restreindre dans un cadre presque purement théorique.

Digitized by Google

Souvent les détails pourront paraître minutieux et superflus, mais il arrive souvent qu'une circonstance qui semble peu importante, inutile même, décide, au contraire, de la réussite ou de l'insuccès d'une opération.

Cet ouvrage est destiné principalement aux personnes qui ont besoin d'apprendre, plutôt qu'à celles qui savent. Or, pour comprendre facilement les réactions chimiques que l'on est forcé de citer à chaque instant, il est nécessaire de se rendre parfaitement compte de ce qu'on entend par équivalents chimiques, de la valeur de ces équivalents et de leurs symboles, dont on se sert pour construire les formules, et par suite les équations qui représentent ces réactions et en résument la théorie.

Nous avons cru devoir à ce sujet recourir aux explications de la plus grande simplicité, et y revenir à plusieurs reprises, au commencement de l'ouvrage, dans les exemples qui se présentaient naturellement, soit pour en faciliter la compréhension, soit pour en faire sentir l'utilité pratique.

C'est aussi dans ce but que nous avons, autant que possible, démontré toutes les opérations par les équations qui les représentent : ces réactions se graveront mieux dans la mémoire des industriels et jeunes gens qui ont à répondre aux examens des Facultés et des Ecoles. Ce n'est donc pas une élégante description des curieux et importants phénomènes produits par les réactions des corps les uns sur les autres que nous présentons, mais un traité rendant cette étude moins pénible aux élèves et aux industriels, et leur facilitant les moyens de tirer de cette science le meilleur parti possible dans les applications.

Nous n'avons pas cru devoir donner trop d'extension à l'étude des corps à peine connus, ou tellement rares qu'ils ne peuvent être, quant à présent, d'aucune utilité pratique; mais il n'en pouvait être de même pour les corps qui se rencontrent le plus fréquemment ou le plus abondamment dans la nature, et dont on fait ou l'on peut faire quelque application. Pour ceux-là nous avons pensé devoir entrer dans les détails de presque toutes leurs

Digitized by Google

combinaisons, parce que souvent l'une d'elles, jusqu'alors sans utilité et qui semblait n'en devoir point offrir, permet, au contraire, d'obtenir des réactions importantes, comme cela se présente, par exemple, pour l'aluminium.

Nous nous sommes peu étendu sur la cristallographie, mais cependant nous en avons dit assez pour faire connaître les différents systèmes cristallins, afin que l'on pût se rendre compte de leur incompatibilité. Cette incompatibilité n'est cependant pas tellement absolue, pour quelques-uns de ces systèmes, qu'ils ne puissent, non pas se confondre, mais se transformer : ainsi le *rhomboèdre*, dont les trois axes ne sont pas perpendiculaires les uns aux autres, peut passer graduellement au *cube*, dont, au contraire, les trois axes sont perpendiculaires, et réciproquement, quoique, à la rigueur, ces deux systèmes soient tout à fait incompatibles.

Ces notions étaient nécessaires pour que l'on pût comprendre les lois de l'isomorphisme et du polymorphisme.

Pour les applications à la pharmacie, nous nous sommes borné à la citation des préparations les plus importantes et les plus usitées pour chacune des combinaisons chimiques dont la médecine fait usage, et à indiquer les cas dans lesquels ces préparations sont employées. Nous n'avions ni l'intention ni la prétention de faire un traité complet de pharmacie.

La métallurgie, au contraire, sera donnée avec tous les développements dont un semblable traité est susceptible, et occupera une place importante. En traitant de chaque métal, nous aurons soin de donner les procédés analytiques et docimastiques qu'on doit employer dans les essais de leurs divers minerais, et applicables aux produits et résidus de fabrication qui, souvent rejetés commes inutiles, pourraient, au contraire, dans beaucoup de cas être utilisés.

Les progrès immenses dont la chimie organique est redevable principalement à l'application des formules et des équivalents ont permis de rendre compte exactement d'une foule de phéno-

Digitized by Google

mènes qui étaient restés sans explication raisonnée, et étaient nécessairement mal compris. Il en est résulté qu'on a pu prévoir une grande quantité de nouvelles réactions, et produire ainsi un grand nombre de composés nouveaux qui ont encore servi à rendre plus facile, cette étude jusque-là confuse, et établir des sortes de familles qui, généralisant la théorie, l'ont simplifiée, tout en multipliant jusqu'à l'infini ces sortes de composés. Ainsi l'histoire des propriétés du type de l'une de ces familles est l'histoire de tous les corps dont elle est composée ; les nombreux carbures d'hydrogène en sont un des plus remarquables exemples.

Nous nous étendrons donc autant qu'il sera utile sur cette partie de la science, en donnant des développements plus grands à tout ce qui se rapporte aux arts et aux importantes industries qui tirent parti des corps organiques, ainsi qu'à l'agriculture, en lui indiquant les moyens de reconnaître la nature des diverses terres, les amendements qu'elles réclament, la théorie des engrais, leur composition, leur fabrication, ainsi que celle des composts, enfin à toutes les industries qui tirent parti des produits des végétaux et des animaux.

Les théories qui servent à expliquer chaque espèce de fabrication seront développées avec soin, de telle sorte que le fabriquant pourra comprendre les réactions qui ont lieu dans les opérations, et découvrir les moyens d'obtenir de meilleurs produits, ou de les fabriquer avec plus d'économie. De nombreuses figures intercalées dans le texte rendront les explications plus faciles à comprendre.

Digitized by Google

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE.

GÉNÉRALITÉS.

La chimie a pour objet non-seulement l'étude des divers corps que nous offrent la nature et les arts, mais aussi la manière dont ces corps se comportent lorsqu'on les met en présence les uns des autres, ce qui constitue ce que l'on nomme *réactions chimiques;* elle fait en outre prévoir à l'avance de quelle espèce seront ces réactions. Pour produire ces réactions, la chimie a souvent recours à des forces dont l'étude est essentiellement du ressort de la physique, et qui souvent dépendent elles-mêmes des *actions chimiques;* ces forces sont : la lumière, la chaleur, et surtout l'électricité.

Ces forces physiques ne sont pas des corps, puisqu'elles n'ont pas de pesanteur : aussi leur avait-on donné le nom de *fluides imponderables;* mais ce mot *fluide,* quoique consacré par l'usage, n'en est pas moins défectueux, car il semble indiquer une substance quelconque, tandis que les phénomènes lumineux, calorifiques, électriques, ne sont probablement que le résultat d'un ébranlement vibratoire particulier des molécules des corps.

Un corps n'est donc en réalité que ce qui est caractérisé par une pesanteur quelconque, facile à démontrer, quoique souvent on n'en sente pas au premier abord la réalité, comme il arrive, par exemple, pour les gaz. En effet, pendant longtemps on n'avait pas eu l'idée que l'air fût pesant; ce n'est que par des expériences convenablement exécutées qu'on le prouva, et qu'on démontra, en outre, qu'un litre d'air pèse 1gr,293.

On a comparé les poids des différents gaz, pris sous le même volume, à celui de l'air, qui est toujours constant pour une même température et une même pression; la hauteur du baromètre indique la mesure de la pression. Ce rapport des poids sous le même volume, tant des gaz que des vapeurs par rapport à l'air, que des

Digitized by Google

corps solides ou liquides par rapport à l'eau pure, est ce qu'on nomme leur *densité*, ou leur *pesanteur spécifique*.

Cette pesanteur spécifique, ou densité, est un des nombreux caractères qui servent à distinguer les corps les uns des autres; ces caractères sont chimiques ou physiques. Les *caractères chimiques* ne sont que l'observation des modifications produites par les réactions dans les propriétés intimes des corps. Les *caractères physiques* sont extérieurs; ils demandent quelquefois des expériences pour être démontrés; souvent les expériences sont inutiles. Ceux qui les exigent sont : la *densité;* la *chaleur spécifique*, c'est-à-dire la quantité comparative de chaleur qu'il faut communiquer à des poids égaux de divers corps pour les amener à la même température; la *solubilité*, la *fusibilité;* le degré de chaleur de l'*ébullition;* la *forme cristalline;* la *dureté*, la *ténacité*, deux propriétés très-distinctes et qu'il ne faut pas confondre : souvent, en effet, un corps plus tenace qu'un autre est moins dur que lui; ainsi le cristal de roche est plus dur que le feldspath, il le raye, mais le feldspath est plus tenace, c'est-à-dire que l'on cassera plus facilement le cristal de roche; la *raclure*, c'est ainsi que l'on nomme la poussière produite par un corps que l'on raye au moyen d'un autre : la couleur qu'elle présente est souvent un caractère distinctif précieux, en ce qu'il dispense d'autres essais plus longs; la *cassure;* la *sonorité;* la *malléabilité;* la *ductilité;* la *conductibilité*, pour la chaleur et l'électricité.

Les caractères physiques qui n'ont pas besoin d'expériences sont les *couleurs*, l'*aspect*, l'*éclat*, l'*état gazeux*, *liquide* plus ou moins fluide, l'*état solide*, la *transparence*.

On a désigné par le nom de caractères *organoleptiques*, les sensations que les divers corps exercent directement sur nos organes; ce sont l'*odeur*, la *saveur*, le *toucher*. Ainsi certains corps sont *rudes*, quelques-uns semblent *gras;* d'autres ont une action sur la langue, à laquelle ils semblent s'attacher : dans ce cas, on dit qu'ils *happent* à la langue.

On divise les corps en deux classes principales : 1° les *corps simples* ou éléments, que l'on nomme aussi radicaux; sous ce nom sont désignés ceux dont, jusqu'ici, on n'a pu par aucun moyen séparer des parties de différente nature : le nombre de ces corps, assez restreint, augmente de temps en temps, par suite de nouvelles découvertes; 2° les *corps composés*, qui résultent de la combinaison des corps simples entre eux, soit de deux, de trois, de quatre ensemble : leur nombre, déjà très-grand, augmente journellement, et peut être considéré comme presque infini.

Digitized by Google

Les corps simples ou composés peuvent se présenter sous trois états : gazeux, liquide ou solide. Les uns n'ont été encore obtenus qu'à l'état gazeux, comme l'oxygène, le nitrogène ; d'autres ont été obtenus à l'état gazeux ou de vapeur et à l'état liquide, comme l'alcool ou esprit-de-vin ; d'autres enfin sous les trois états, comme l'eau.

Dans ces divers états, les molécules des corps, c'est-à-dire leurs particules qui ne sont plus divisibles, sont réunies ou agrégées avec une force différente : très-grande dans les corps solides, presque nulle dans les liquides, et complétement nulle dans les gaz, cette force d'agrégation a été nommée *cohésion;* elle est purement physique, et se trouve dans les corps simples comme dans les corps composés.

La force en vertu de laquelle les molécules des divers corps tendent à se combiner pour produire des corps composés, et qui est une force absolument chimique, a reçu le nom d'*affinité.*

Ces deux forces sont donc antagonistes. La cohésion empêche l'affinité d'agir, lorsqu'elle est trop forte ; d'où il suit qu'en diminuant la cohésion on augmente relativement l'affinité : c'est pourquoi il faut liquéfier ou réduire à l'état gazeux au moins l'un des deux corps dont on veut opérer l'union.

L'affinité peut être modifiée par des forces physiques, telles que la chaleur, l'électricité, la lumière, la pression, mais surtout par l'électricité ; car tous les corps simples ou composés ont des aptitudes électriques différentes, les uns par rapport aux autres : ils sont tantôt positifs, ce que l'on indique par le signe plus (+) ; tantôt négatifs, ce que l'on exprime par le signe moins (—).

Aucun corps n'est absolument et dans toutes les circonstances électro-positif ou électro-négatif par rapport à tous les autres ; on remarque cependant que celui des corps simples qui est le plus généralement électro-négatif est l'oxygène, et le plus électro-positif, le potassium. Mais l'aptitude électrique de deux corps l'un par rapport à l'autre peut changer suivant les circonstances : ainsi, à une température rouge peu élevée, le potassium déplace le carbone, il joue alors le rôle d'élément électro-positif ; mais, au contraire, à une température rouge blanc, c'est le carbone qui déplace le potassium, et, dans ce cas, c'est lui qui est électro-positif.

On applique ces diverses forces soit pour augmenter l'affinité, afin d'opérer des combinaisons, soit pour la détruire et séparer les éléments qui sont combinés ; opérations qui servent à déterminer la constitution des corps composés, et qu'on nomme *analyse.* Ainsi donc, *analyser* un corps consiste à séparer ses molécules constitutives,

Digitized by Google

ou, pour mieux dire, ses molécules constituantes. On désigne, au contraire, sous le nom de *synthèse*, l'opération qui consiste à reformer les corps composés au moyen de leurs éléments que l'on combine.

La présence de certains corps détermine quelquefois les combinaisons de deux corps qui, sans cela, auraient pu rester indéfiniment à l'état de simple mélange; dans d'autres cas, au contraire, cette présence détermine la séparation d'éléments combinés : et cependant le corps intervenant n'éprouve aucune altération, il n'augmente ni ne diminue de poids. Berzélius a donné à cette action inexpliquée le nom de *force catalytique*, ce qui n'explique rien; on la nomme plus habituellement *action de présence*, ce qui ne l'explique pas mieux, mais qui constate seulement le fait.

Les corps composés résultent d'une union si intime des molécules des corps simples, que les propriétés des composants disparaissent entièrement; ainsi, lorsque du fer est exposé à l'air humide, il se produit à la longue une matière rougeâtre que l'on nomme rouille, et dans laquelle le fer, combiné à l'oxygène de l'air, ne laisse plus apercevoir aucune de ses propriétés caractéristiques, et l'on ne peut le séparer de l'oxygène que par des réactions chimiques : c'est une combinaison. Dans la combinaison de deux corps, non-seulement les caractères extérieurs changent, mais les propriétés les plus intimes aussi. En effet, si l'on met en contact des quantités convenables d'acide chlorhydrique et d'oxyde de sodium ou soude, on obtient une combinaison qui produit le sel marin, qui non-seulement est inoffensif, mais de plus presque nécessaire aux fonctions digestives, et cependant l'acide chlorhydrique et la soude pris séparément seraient des poisons corrosifs.

Toutes les fois qu'il y a combinaison, il y a dégagement de chaleur : elle n'est pas sensible quand l'action est lente et progressive, comme dans le cas de l'oxydation du fer exposé à l'air humide, parce que la quantité de chaleur produite dans un temps donné peut ne pas être égale à celle qui se perd par le rayonnement; mais si l'action est plus prompte, comme lorsqu'on éteint de la chaux, c'est-à-dire lorsqu'on l'humecte d'eau en qualité convenable pour l'y combiner, alors elle devient assez forte pour faire entrer l'eau en vapeur; enfin, si la combinaison est plus vive encore, ce qui arrive lorsqu'on met de la baryte en contact avec de l'acide sulfurique, il y a incandescence, c'est-à-dire que la chaleur est assez forte pour produire de la lumière.

On voit par ces trois exemples que les affinités entre les divers

Digitized by Google

corps sont loin d'être également énergiques. On remarque que l'affinité entre deux corps est d'autant plus grande qu'ils ont des propriétés chimiques plus opposées.

Lorsqu'une combinaison se produit, il y a toujours développement d'électricité que l'on peut rendre perceptible, même dans les cas les moins favorables, par des instruments très-sensibles.

Enfin, quand deux corps se combinent, la somme de leur poids ne varie ni en plus ni en moins; on démontre facilement ce fait au moyen de l'expérience suivante : un tube courbé et fermé à la lampe d'émailleur contient dans une de ses branches du nitrate de chaux en dissolution, et dans l'autre de la potasse, aussi en dissolution. Lorsqu'on renverse le tube, les deux liquides se mêlent, il se forme du nitrate de potasse et de la chaux; le tout se prend en masse presque solide. Si l'on a pesé avant d'opérer le mélange, et que l'on pèse de nouveau après la combinaison effectuée, on voit que le poids n'a pas changé; et il ne peut, en effet, en être autrement, puisque, le tube étant fermé à la lampe, rien n'a pu en sortir ni y pénétrer.

Le pouvoir dissolvant, au contraire, de l'affinité, s'exerce d'autant mieux et d'autant plus facilement que les corps ont plus d'analogie dans leurs propriétés. Ainsi, l'eau dissoudra beaucoup d'espèces de sels, du sucre, de la gomme, toutes substances riches en oxygène comme l'eau; mais elle ne dissoudra ni les graisses ni les résines, qui se dissoudront facilement dans les huiles fixes ou volatiles, par la raison qu'elles contiennent, comme elles, beaucoup de carbone et d'hydrogène.

CRISTALLOGRAPHIE.

En général, la solubilité augmente avec la température; et le corps, le nitre entre autres, extrêmement soluble à la chaleur de l'ébullition, l'est très-peu à froid. Il résulte de là que si l'on *sature* de l'eau avec du nitre à chaud, c'est-à-dire si l'on fait dissoudre dans de l'eau bouillante autant de nitre qu'elle en pourra prendre, le tout, par le refroidissement, ne fera qu'une masse solide : c'est ce qu'on nomme *cristallisation confuse*; on a quelquefois intérêt à la produire. Mais si, au lieu de saturer l'eau de ce sel, on ne lui en fait prendre que la moitié de la quantité nécessaire pour la saturer, et qu'on laisse la dissolution refroidir lentement, le nitre s'en séparera peu à peu sous une forme régulière, ce que l'on nomme *cris-*

Digitized by Google

tallisation. Quelques corps, par exception, ne sont pas sensiblement plus solubles à chaud qu'à froid; le sel ordinaire est dans ce cas : ce n'est donc pas au moyen du refroidissement des liquides que leur cristallisation peut être obtenue, mais par l'évaporation, lente et spontanée de la dissolution saturée. On emploie aussi cette évaporation spontanée pour augmenter le volume des cristaux réguliers isolés que l'on place au fond du vase contenant la liqueur saturée du même corps; on a soin de retourner chaque jour les cristaux sur une nouvelle face pour que le grossissement soit uniforme : c'est ce qu'on nomme *nourrir des cristaux*, ou méthode de Leblanc. La liqueur dans laquelle une cristallisation s'est faite est nommée eau-mère.

Il y a plusieurs autres moyens d'obtenir la cristallisation, qui résulte toujours du passage plus ou moins lent de l'état liquide ou de vapeur à l'état solide. Le premier de ces autres moyens consiste à fondre le corps solide par l'intervention de la chaleur, le soufre, le bismuth, par exemple; on les fait fondre dans un creuset, et, lorsque la fusion est complète, on retire le creuset du feu pour le laisser refroidir : les parties en contact avec les parois ou avec l'air, à la partie supérieure, se refroidissant plus vite, se solidifient les premières et cristallisent. Lorsque la croûte supérieure est bien formée, on la perce avec précaution pour faire écouler par cette ouverture la portion de matière qui est encore liquide; puis, détachant la croûte supérieure, on trouve les parois tapissées de cristaux dont le volume dépend de la masse sur laquelle on a opéré, de la durée du refroidissement, et du soin que l'on a pris de ne pas imprimer de mouvement à la matière pendant que la cristallisation s'opère.

Il y a un autre moyen, la *sublimation :* on distille lentement les corps solides qui se vaporisent sans fondre préalablement, et on emploie des vases de fonte, de grès ou de verre, selon qu'il est nécessaire d'employer une température plus ou moins élevée pour les réduire en vapeurs; celles-ci vont se condenser dans la partie supérieure, du vase que l'on maintient à une température convenable, variant pour les différents corps.

On obtient encore des cristallisations par dissolutions sèches, c'est-à-dire en dissolvant certains corps dans d'autres qui sont susceptibles de fondre par une chaleur élevée, et de se volatiliser à cette chaleur en la prolongeant : c'est ainsi qu'Ébelmen a obtenu des cristaux de rubis artificiels.

Enfin M. de Senarmont a montré que certains corps, dont on ne

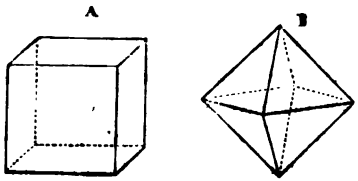
Digitized by Google

pouvait faire cristalliser les dissolutions à la pression ordinaire, cristallisaient lorsqu'on les soumettait à une pression plus élevée; il a obtenu ainsi des cristaux d'acide silicique ayant tous les caractères du cristal de roche.

Dans le mode de cristallisation par dissolution saturée à chaud, il arrive quelquefois que les cristaux n'apparaissent pas, quoique étant dans les meilleures conditions pour cet effet, surtout lorsque l'intérieur du vase, uniformément vernis, ne présente aucune aspérité. C'est pourquoi on réussit mieux dans des terrines de grès que dans des vases de verre ou de porcelaine : mais, quand ce cas se présente, si l'on agite un peu le liquide, ou si l'on y introduit quelques grains de sable, ou mieux des fragments de cristaux de la substance en dissolution, la cristallisation part, en s'irradiant, des corps solides qu'on y a introduits.

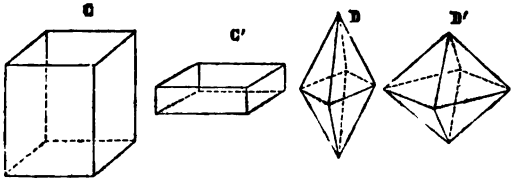
Les cristaux produits par les divers corps, quelque compliqués qu'ils soient, dérivent seulement de six systèmes différents et incompatibles, déterminés par le nombre, les dimensions relatives et les positions respectives de leurs axes.

La forme cristalline n'est pas importante seulement au point de vue purement scientifique, car elle sert à caractériser à la simple vue certaines variations dans la constitution des cristaux, et offre ainsi une importance pratique réelle : ainsi le borax, suivant qu'il cristallise sous la forme de prisme ou d'octaèdre, contient des quantités différentes d'eau qui font que l'on choisit l'un ou l'autre selon ce que l'on doit en faire. C'est pourquoi nous allons donner très-sommairement les caractères des six systèmes géométriques.



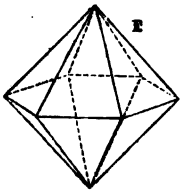
Dans le premier il y a trois axes égaux et perpendiculaires; il comprend le *cube* A, l'*octaèdre régulier* B et leurs modifications.

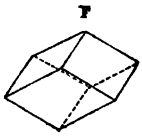
Dans le second, les cristaux ont trois axes, dont deux seulement sont égaux; ils sont perpendiculaires; on trouve dans ce système le *prisme à base carrée*, C, C' l'*octaèdre à base carrée*, D, D'.



Dans le troisième, les cristaux ont quatre axes, dont trois égaux, formant entre eux des angles de

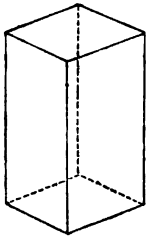
Digitized by Google

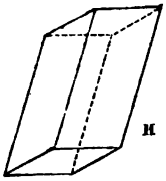




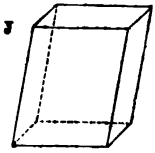
soixante degrés; le quatrième est perpendiculaire aux trois autres; on trouve dans ce système le *dodécaèdre hexagonal* E, le *rhomboèdre* F.

Dans le quatrième, les cristaux ont trois axes inégaux, mais perpendiculaires; on y trouve le *prisme rhomboïdal droit*, *l'octaèdre droit à base rhomboïdale :* C G, et D.





Les cristaux, dans le cinquième, ont trois axes inégaux, dont l'un est perpendiculaire aux deux autres, qui forment entre eux des angles variables. *Le prisme oblique à base rhomboïdale en est le type*, H.



Ceux du sixième système ont trois axes inégaux, tous obliques les uns par rapport aux autres, et dont le type est le prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle, J.

Les types de chacun de ces systèmes sont susceptibles : 1° de modifications simples, résultant de troncatures sur tous les angles plans ou solides ou seulement sur les angles alternants : quelquefois une arête, ou un angle plan, ou une face, peuvent être remplacés par deux faces formant un angle égal avec leurs faces adjacentes, ce qu'on nomme biseau; 2° des modifications complexes résultant de modifications simples associées, et, de plus, ces premières modifications pouvant en éprouver à leur tour du même genre, elles se multiplient quelquefois à tel point qu'au premier aspect on a quelquefois peine à découvrir le type primitif.

On nomme *forme primitive* d'un corps cristallisé, le type du système auquel on revient en *clivant* ses cristaux; et *forme dominante* celle que l'on rencontre le plus souvent, qui n'est pas toujours celle du type. Ainsi le fluorure de calcium a pour *forme dominante* le cube *fig.* A, et pour forme primitive l'octaèdre *fig.* B; le plomb sulfuré a, au contraire, pour forme dominante le cube, qui est en même temps sa forme primitive; l'octaèdre, qu'il offre aussi, est bien moins fréquent.

Les cristaux donnent, par la cassure, qui s'opère plus facilement suivant certains plans, le moyen de revenir à leur type. Ces séparations naturelles par le choc constituent ce que l'on nomme le *clivage*. Les plans de séparation ne sont pas également faciles; ils le

Digitized by Google

sont d'autant plus que les faces qui y correspondent sont relativement plus grandes dans le type. On revient de même au type par l'observation des angles d'après les lois de la cristallographie.

Souvent des corps différents affectent des formes qui appartiennent à un même système, et sont en outre presque identiques, n'offrant que des différences très-faibles dans la valeur des angles. Mitscherlich, qui a le premier observé convenablement cette particularité, en a conclu que, si les corps qui la présentaient étaient composés, ils devaient être constitués par le groupement du même nombre de molécules simples ou composées; les corps qui cristallisent de même ont été désignés par le nom d'*isomorphes*, c'est-à-dire ayant une seule et même forme.

Par opposition, le même savant a fait remarquer qu'un même corps pouvait quelquefois se présenter sous deux ou plusieurs formes incompatibles, selon les circonstances sous l'influence desquelles la cristallisation s'était opérée. Ainsi le soufre, cristallisé à la température de sa fusion ou à la température ordinaire, offre, dans le premier cas, un système cristallin oblique, et dans le second, un système droit : dans ce cas, on dit que le corps est *dimorphe*, pour indiquer qu'il offre deux formes; s'il en avait plus, on dirait qu'il est *polymorphe*.

NOMENCLATURE.

La nomenclature, dont la première idée appartient à Guyton de Morveau, qui était professeur à la faculté de Dijon, fut adoptée au moyen de quelques modifications apportées par le concours de plusieurs membres de l'Académie des sciences de Paris.

Nous avons vu que les corps sont ou simples ou composés. Il n'y a pas de nomenclature pour les corps simples, on leur a donné souvent des noms tirés du grec et exprimant quelques-unes de leurs propriétés saillantes; on les distingue en *corps non métalliques* ou *métalloïdes*, et en *métaux*. Les métalloïdes sont :

Oxygène.	Fluor.	Soufre.	Bore.
Hydrogène.	Chlore.	Sélénium.	Silicium.
Azote ou Nitrogène.	Brome.	Tellure.	Phosphore.
	Iode.	Carbone.	Arsenic.

Digitized by Google

Les métaux sont :

Potassium.	Terbium.	Uranium.	Plomb.
Sodium.	Thorium.	Étain.	Cuivre.
Lithium.	Glucinium.	Antimoine.	Mercure.
Barium.	Zirconium.	Vanadium.	Argent.
Strontium.	Aluminium.	Molybdène.	Palladium.
Calcium.	Manganèse.	Tungstène.	Or.
Magnésium.	Fer.	Titane.	Platine.
Yttrium.	Chrome.	Tantale.	Osmium.
Cérium.	Nickel.	Niobium.	Rhodium.
Lanthane.	Cobalt.	Ilmenium.	Rhuténium.
Didyme.	Zinc.	Pelopium.	Platine.
Erbium.	Cadmium.	Bismuth.	Iridium.

Cette séparation en métaux et métalloïdes est un peu arbitraire, quoique fondée en principe sur certains caractères, qui sont cependant assez incertains pour que quelques corps simples soient considérés comme métalloïdes par un grand nombre de chimistes, et comme métaux par un grand nombre d'autres : le sélénium, par exemple.

Le caractère le plus certain des métaux est la propriété de former avec l'oxygène des combinaisons qui jouent le rôle de *base* dans les sels; sous ce rapport, l'or serait moins un métal que tous les autres.

Les corps composés sont les acides, les oxydes, les combinaisons binaires ne contenant pas d'oxygène, les alliages et les sels.

Acides. — On désigne par ce nom générique les combinaisons binaires, c'est-à-dire les combinaisons de deux corps simples, qui ont une saveur aigre comme celle du vinaigre, qui rougissent la teinture bleue de tournesol quand ils sont solubles, et qui forment des sels en s'unissant aux bases.

On connaît plusieurs genres de combinaisons qui jouent le rôle d'acides, mais on en distingue deux particulièrement : les uns, produits par l'oxygène, que l'on nomme *oxacides ;* les autres, produits par l'hydrogène, sont les *hydracides* ou acides *hydriques*.

Oxacides. — Les noms des oxacides sont formés de ceux des corps simples qui les produisent. Si le corps ne forme qu'un acide, on termine son nom en *ique;* ainsi le carbone produit l'acide *carbonique*. Mais si le même corps, en s'unissant en deux proportions différentes avec l'oxygène, produit deux acides, on donne la terminaison en *ique* à celui qui en contient le plus, et la termi-

Digitized by Google

naison en *eux* à celui qui en contient le moins. Ainsi, pour les deux acides produits par l'arsenic, on dit acides *arsénique*, *arsenieux*.

Lorsque quelques corps produisent un plus grand nombre d'acides en s'unissant à diverses proportions d'oxygène, on fait précéder le nom de ces acides de prépositions tirées du grec, l'une, *hypo*, voulant dire *au-dessous*, l'autre, *hyper*, signifiant *au-dessous* L'acide qui contient moins d'oxygène que l'acide en *ique* et plus que l'acide en *eux* conserve la terminaison en *ique*, qui le place au-dessus de l'acide en *eux*; mais on le fait précéder de cette particule *hypo*, qui indique qu'il est au-dessous de l'acide en *ique* par rapport à la quantité d'oxygène. S'il contient moins d'oxygène que l'acide en *eux*, on lui conserve cette terminaison, et l'on met en avant le mot *hypo*. Si enfin on trouve un autre acide qui contienne plus d'oxygène que l'acide en *ique*, on conserve cette terminaison, mais on fait précéder le mot de la préposition *hyper*, qui indique que cet acide est le plus oxygéné. On dit donc pour les acides que produit le chlore, en commençant par le moins oxygéné : acides *hypochloreux*, *chloreux*, *hypochlorique*, *chlorique*, *hyperchlorique*, et souvent par abréviation *perchlorique*.

Acides hydriques. — On compose les noms de ces acides, comme ceux des oxacides, au moyen de celui du corps simple qui le produit, en le faisant suivre du mot *hydrique*, ce qui indique qu'il est produit par la combinaison de ce corps simple avec l'hydrogène; ainsi le chlore et l'iode, en s'unissant à l'hydrogène, forment les acides *chlorhydrique*, *iodhydrique*. On n'a pu jusqu'ici produire deux combinaisons acides avec un même radical, et l'hydrogène.

Oxydes. — On distingue au moyen de ce nom les combinaisons des corps simples avec l'oxygène qui ne sont pas acides, et qui, lorsqu'elles sont solubles, ne rougissent pas la couleur bleue de tournesol.

Il y a deux sortes d'oxydes : les uns sont *indifférents*; les autres, pouvant s'unir directement aux acides, reçoivent le nom de *bases* ou *oxydes basiques*.

Les *oxydes indifférents* sont de diverses espèces : ceux de la première espèce, produits par les métalloïdes, ne peuvent dans aucune circonstance devenir bases; les autres, en acquérant ou en perdant de l'oxygène, peuvent au contraire devenir des bases; enfin, on nomme *oxydes indifférents* ceux qui font l'office de bases avec les acides puissants, et celui d'acide avec les bases énergiques.

Lorsqu'un corps simple ne s'unit qu'en une seule proportion pour produire un oxyde, il est désigné par ce mot suivi du nom du corps

Digitized by Google

simple. Ainsi l'on dit oxyde de carbone, oxyde de cadmium. Mais si un même corps s'unit dans plusieurs proportions avec l'oxygène et forme plusieurs oxydes, on les désigne par les noms de *sous-oxydes, protoxyde, sesquioxyde, deuto* ou *bioxydes;* souvent on se sert du nom *peroxyde* pour celui qui contient le plus d'oxygène, qu'il soit sesqui ou bioxyde; il n'y a pas de tritoxyde, car à ce point d'oxydation la combinaison est toujours un acide hors celui de potassium.

Combinaisons binaires non oxygénées. — Lorsque les métalloïdes, hors l'oxygène, s'unissent entre eux ou avec les métaux, on donne la terminaison *ure* au corps le plus électro-négatif des deux qu'on nomme toujours le premier. Ainsi, par exemple, la combinaison du soufre et du carbone prend le nom de *sulfure de carbone;* celle du chlore avec le plomb, *chlorure de plomb*. Lorsqu'un même corps forme plusieurs combinaisons avec un autre, on se sert, comme pour les oxydes, des mots *sous, proto, sesqui, deuto* ou *bi*, etc. Ainsi l'on dira *sous-sulfure de plomb, protosulfure de plomb, protochlorure, sesquichlorure de fer*, etc., etc. Si la combinaison est gazeuse, on nomme, au contraire, le corps électro-négatif le second, en le terminant en *é* : c'est ainsi que, pour la combinaison de l'hydrogène et du carbone, on dit *hydrogène carboné;* pour celle du même corps avec le phosphore, *hydrogène phosphoré*.

Alliages. — On nomme ainsi les combinaisons des métaux entre eux. Pour désigner un alliage, on nomme tous les métaux qui entrent dans sa composition; ainsi on dira : alliage de plomb et d'étain, de cuivre et de zinc. Mais cependant on les désigne souvent par le nom usité dans le commerce : ainsi pour le premier on dit *soudure, des plombiers;* pour le second, *laiton*.

Lorsque le mercure fait partie de l'alliage, il prend le nom d'*amalgame;* et comme cette dénomination implique nécessairement la présence du mercure, on ne le nomme pas; ainsi l'on ne dit pas *amalgame de mercure et d'étain*, mais seulement *amalgame d'étain*.

Sels. — Les acides et les bases mis en présence se combinent, et produisent ainsi des corps ternaires auxquels on donne le nom de sels, dans lesquels les propriétés spécifiques de ces deux espèces de corps se détruisent réciproquement plus ou moins complétement, et le nouveau produit n'agit plus alors sur les réactifs colorés.

L'acide constitue le genre du sel, et la base, l'espèce.

Lorsque l'acide est terminé en *ique*, les sels qu'il forme prennent la terminaison *ate*. Ainsi l'acide sulfurique forme les *sulfates*, par abréviation de sulfurate, *sulfate de chaux;* l'acide hyposulfurique,

Digitized by Google

les hyposulfates, *hyposulfate de baryte*. Si l'acide est terminé en *eux*, les sels prennent la terminaison en *ite*, et l'on dira sulfite, *sulfite de potasse; hyposulfite de soude*.

A la suite du nom générique du sel on place le nom de la base, sans désignation spéciale si le même métal ne donne qu'un seul oxyde basique. Ainsi l'on dira *sulfate d'oxyde de zinc;* mais habituellement on sous-entend alors le mot *oxyde*, et l'on dit simplement *sulfate de zinc*. Bien que le métal forme plusieurs oxydes basiques, on fait souvent de même quand un de ces deux oxydes est beaucoup plus fréquent que les autres. C'est ainsi qu'au lieu de dire *sulfate de protoxyde de fer*, on désigne ordinairement ce sel par le nom de *sulfate de fer*, quoiqu'il y en ait un formé par le sesquioxyde; mais ce dernier est, au contraire, nommé en entier *sulfate de sesquioxyde de fer*.

On dira de même *hyposulfate de protoxyde de manganèse*, *sulfite d'oxyde de calcium* ou *de chaux*, en employant dans ce cas le mot usuel au lieu du nom de la nomenclature, *hyposulfite d'oxyde de sodium* ou *de soude*, nom usuel de cet oxyde.

Un même acide et une même base peuvent se combiner en diverses proportions : lorsque c'est l'acide qui est en excès, cela constitue un *sel acide*, ou sur-sel; si c'est la base, un *sel basique*, ou sous-sel.

Ainsi, l'on dit *sulfate acide de soude*, quand il y a un excès d'acide sulfurique; *sous-acétate de plomb*, lorsque l'oxyde de plomb s'y trouve en excès. Le sel acide rougit la teinture de tournesol; le sel basique verdit le sirop de violettes.

Quand il n'y a excès ni de l'un ni de l'autre, le sel est *neutre*.

Dans les sels acides ou basiques, l'excès de l'un ou de l'autre n'est jamais indéfini, mais, au contraire, il suit un certain rapport: on doit indiquer quel est ce rapport. L'acide étant 1 dans le sel neutre, s'il y a un excès d'acide, il suivra la progression suivante : $1\frac{1}{2}$, 2, 3, etc.; de même, si on représente la base par 1 dans le sel neutre, la même base dans les sous-sels ou sels basiques, augmentera suivant la même série de nombres. Le rapport $1\frac{1}{2}$ donne les *sesquisels*, acides ou basiques; 2, les *bisels;* et ainsi de suite, en ajoutant le mot basique si c'est la base qui est en excès, et en n'ajoutant rien si c'est l'acide. C'est pourquoi, si l'on dit *bisulfate de potasse*, on veut exprimer que l'acide est dans le rapport de 2; mais, si c'est la base qui est en excès dans ce même rapport, on dira, par exemple, *azotite de plomb bibasique*; et ainsi de suite.

On n'emploie pas toujours les noms exigés par la nomenclature, ainsi que nous l'avons fait remarquer indirectement par quelques

Digitized by Google

exemples ; quand les combinaisons ont un nom consacré par l'usage, on l'emploie de préférence : ainsi on dit toujours *eau*, et non pas *oxyde d'hydrogène ; ammoniaque*, et non *hydrogène azoté ; potasse*, et non *oxyde de potassium*.

Cette nomenclature, très-imparfaite et insuffisante, surtout à cause des nombreuses découvertes qui ont été faites depuis sa création, est applicable pour la chimie minérale, mais elle ne l'est plus qu'en partie pour la chimie organique.

Berzélius a fait quelques modifications ; il donne aux oxydes des terminaisons semblables à celles des acides. Il dit *oxyde ferrique* pour celui qui contient le plus d'oxygène, *oxyde ferreux* pour celui qui en contient le moins ; ce qui simplifie la dénomination des sels : au lieu de dire *sulfate de sesquioxyde* de fer, il dit *sulfate ferrique*. Pour les combinaisons binaires non oxygénées qui ne jouent pas le rôle d'acide, il conserve la terminaison *ure ;* mais, lorsqu'elles sont acides, il change la terminaison en *ide*. Ainsi, en disant *chloride aurique* au lieu de *chlorure d'or*, on indique que ce chlorure se comporte comme un acide.

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

Quelques chimistes habiles, par suite de travaux exécutés avec une grande précision, ont découvert que toutes les combinaisons chimiques se font suivant certaines lois immuables et suivant des rapports très-simples : toute anomalie que l'on rencontre n'est qu'apparente, et l'on démontre toujours facilement que, dans ce cas, il n'y a pas combinaison simple, mais réunion de deux composés analogues qui suivent chacun isolément la loi suivante :

1 molécule dans un corps A pourra se combiner avec 1, 2, 3, 4, 5 molécules d'un corps B : 2 molécules de A pourront se combiner avec 3, 5, 7 de B : 3 molécules de A pourront se combiner avec 5, 7 de B.

LOI DES ÉQUIVALENTS.

On nomme *équivalents chimiques* les quantités diverses, en poids, des différents corps, qui peuvent se substituer les unes aux autres

Digitized by Google

pour constituer des combinaisons de même ordre : les protoxydes, par exemple, sont des oxydes formés par la combinaison d'une molécule d'un corps simple quelconque avec une molécule d'oxygène.

Le protoxyde d'hydrogène ou, eau, est formé par la combinaison d'une molécule d'hydrogène et d'une d'oxygène ; si nous supposons que la molécule d'hydrogène pèse 1, et nous prenons ce nombre comme point de départ ou de comparaison (1), l'hydrogène étant le plus léger de tous les corps connus, nous trouvons que la molécule d'oxygène pèse 8. Si nous voulons substituer à l'hydrogène une molécule d'un autre corps, comme le potassium, pour produire un autre protoxyde, nous trouvons que 1, poids de la molécule d'hydrogène, sera déplacé par une quantité de ce métal qui pèsera 39, pour s'unir à la molécule d'oxygène pesant 8 ; ces 39 de potassium équivalent donc à 1 d'hydrogène, et 1 étant supposé le poids de cette molécule ou la valeur de son équivalent, 39, qui est le poids de la molécule de potassium, sera de même le poids de l'équivalent de ce métal. Si nous combinions de même 1 molécule de plomb à 1 molécule d'oxygène pesant 8, nous trouverions que le poids de cette molécule, c'est-à-dire de l'équivalent du plomb, est 104, et ainsi de suite. On a donc pu de cette manière et par différentes méthodes arriver à déterminer les poids des molécules de tous les corps simples, c'est-à-dire *leurs équivalents ;* en effet, à l'oxygène on a pu substituer du soufre, du chlore, etc., et peser les quantités de ces corps qui étaient nécessaires pour déplacer 8 d'oxygène : c'est ainsi qu'on a trouvé 16 pour le poids de la molécule de soufre, 35,5 pour celle du chlore, c'est-à-dire pour les équivalents de ces corps.

Une molécule d'hydrogène, pesant 1, forme une molécule d'eau par sa combinaison avec une molécule d'oxygène, pesant 8 ; il en résulte que la molécule d'eau qui se produit, ou son équivalent, pèse 1 + 8, c'est-à-dire 9. D'où il suit que la molécule, ou mieux l'équivalent d'un corps composé, est formé de la somme des équivalent qui l'ont produit. Par conséquent l'équivalent du potassium, qui pèse 39, s'unissant à l'équivalent de l'oxygène, qui pèse 8, pour produire l'oxyde de potassium ou potasse, l'équivalent de ce corps est donc 39 + 8 ou 47 ; celui du protoxyde de plomb est 104 + 8, ou 112.

Il en est de même pour les équivalents des autres corps composés : l'acide sulfurique étant formé par la combinaison de 1 molécule de

(1) Beaucoup d'auteurs prennent l'oxygène pour terme et comparaison et lui donnent 100 pour valeur ; nous donnerons les deux tables en regard.

Digitized by Google

soufre et de 3 molécules d'oxygène, le poids de la molécule d'acide sulfurique ou son équivalent sera représenté par la somme des nombres 16, poids de l'équivalent du soufre, et de 3 fois le poids de l'équivalent de l'oxygène, 3 × 8 ou 24, c'est-à-dire 40.

Enfin, pour les combinaisons d'équivalents plus complexes, on trouve par le même moyen la valeur de leur équivalent; ainsi, un équivalent de protoxyde de plomb, qui pèse 112, comme nous l'avons vu plus haut, s'unissant à un équivalent d'acide sulfurique, qui pèse 40, l'équivalent du sulfate de plomb résultant de leur combinaison devra peser 112 + 40, ou 152.

Il en sera de même pour le calcul de la valeur de l'équivalent d'un corps, quel que soit le nombre des radicaux qui concourent à sa formation; on se familiarisera facilement avec cette règle par les exemples qui ne cesseront de se présenter.

L'observation des réactions a montré qu'un corps quelconque faisant partie d'un composé ne pouvait être déplacé que par un autre corps de même espèce, qu'il fût simple ou composé, et par le même nombre d'équivalents; c'est-à-dire qu'un métal peut être remplacé par un autre métal ou par un métalloïde ayant comme les métaux une aptitude électrique positive; un métalloïde ne peut être remplacé que par un autre métalloïde, à moins qu'il ne soit électro-positif. Dans les sels, l'équivalent d'un acide ne peut être déplacé que par celui d'un autre acide, et, réciproquement, l'équivalent d'une base que par celui d'une autre base.

SYMBOLES ET FORMULES CHIMIQUES.

Les anciens chimistes avaient eu l'idée de remplacer dans l'écriture les noms des corps par des signes pris, pour les métaux, par exemple, dans les signes astronomiques représentant les planètes, dont on avait donné le nom aux métaux.

Berzélius, prenant cette idée, la transforma de la manière la plus heureuse en s'appuyant sur les lois chimiques dont nous venons de donner un aperçu. Il représenta chaque corps par un symbole ou signe abréviatif, qui est la première lettre du nom de ce corps : ainsi pour l'hydrogène on met H; pour l'oxygène, O. Lorsque plusieurs corps sont désignés par des noms commençant par la même lettre, on fait suivre cette lettre par l'une de celles qui suivent :

Digitized by Google

cette seconde lettre n'est pas majuscule. Le carbone, le chlore, le chrome, le cobalt, etc., commençant également par un C, le carbone, le plus important de tous, est représenté par le C ; pour le chlore et le chrome, qui ont tous les deux la même seconde lettre, on prend leur troisième qu'on place après le C : ainsi, pour le chlore, on écrit Cl ; pour le chrome, Cr. Mais pour le cobalt on prend la seconde, et l'on met Co ; ainsi de suite.

Ces symboles ne représentent pas seulement la nature du corps; Berzélius y a attaché une idée précise, en désignant aussi leur équivalent réel ; de telle sorte qu'en écrivant H, on désigne non pas seulement l'hydrogène, mais son équivalent, ou 1. De même, en écrivant O, symbole de l'oxygène, on représente exactement l'équivalent de ce corps, ou 8.

TABLEAU DES CORPS SIMPLES,

DE LEURS SYMBOLES ET DE LEURS ÉQUIVALENTS.

1° H étant égal à 1.				2° O étant égal à 100.			
	SYMBOLES.	H = 1	O=100		SYMBOLES.	H = 1	O=100
MÉTALLOIDES.							
Hydrogène.	H	1	12,5	Sélénium...	Se.....	39,3	491
Oxygène...	O.....	8	100	Tellure.....	Te.....	64,5	806,65
Azote ou Nitrogène...	Az ou N ...	14	175	Carbone ...	C	6	75
Fluor.....	Fl	18	239,8	Bore	Bo	10,9	136,15
Chlore.....	Cl.....	33,5	443,2	Silicium ...	Si	21,4	266,7
Brome.....	Br.....	78,3	978,3	Phosphore .	Ph	32	400
Iode.....	I ou Io.....	125,3	1578,2	Arsenic	As	75	937,5
Soufre	S	16	200				
MÉTAUX.							
Potassium..	K (*a*).....	39,2	490	Cadmium ..	Cd	55,7	696,8
Sodium.....	Na (*b*).....	23	287,2	Uranium...	U.....		750
Lithium....	Li	6,4	80,37	Etain	Sn(*c*)	58,8	733,3
Barium.....	Ba.....	69	838	Antimoine .	Sb (*d*).....	64,5	806,5
Strontium..	Sr	44	548	Vanadium..	Vn ou Vd..	68,5	853,8
Calcium....	Ca	20	250	Molybdène .	Mo.....	47	596,5

(*a*) De *kalium*, son nom latin. — (*b*) De *natrium*, son nom latin. — (*c*) De *stannum*, son nom latin. — (*d*) De *stibium*, son nom latin.

Digitized by Google

1° H étant égal à 1.				2° O étant égal à 100.			
	SYMBOLES.	H=1	O=100		SYMBOLES.	H=1	O=100
Magnésium.	Mg.....	12	158	Tungstène..	Tu ou W (e)	92	1188,4
Yttrium....	Y	32,2	»	Titane	Ti.....	25,2	314,7
Cerium	Ce	47,3	»	Tantale	Ta	92	»
Lanthane...	La.....	47	»	Niobium...	No	100	1250
Didyme... .	Di.....	49.6	»	Ilmenium...	Il.....	62.9	»
Erbium	Er	»	»	Pelopium ..	Pp	»	»
Terbium ...	Tr.....	»	»	Bismuth....	Bi	106,4	1330
Thorium....	Th	60,5	»	Plomb.....	Pb	104	1294,5
Glucinium..	Gl.....	7	87,06	Cuivre.....	Cu	32	393,6
Zirconium..	Zr.....	33,6	420	Mercure....	Hg (f)	100	1250
Aluminium.	AL	13,7	170,98	Argent.....	Ag	108	1350
Manganèse.	Mn	27,6	344,7	Or	Au (g).....	98,2	1227,8
Fer.....	Fe.....	28	350	Platine	Pt.....	98,6	1232
Chrome....	Cr	26,2	328	Palladium .	Pd..... ..	53.2	665,2
Nickel.....	Ni.....	29	369,7	Osmium....	Os.....	99,5	1244,2
Cobalt.....	Co.....	29	369	Rhodium...	Rh.....	52,2	652,1
Zinc.	Zn.....	32,5	406,6	Iridium....	Ir	98,7	1233,2
				Rhutenium.	Rh	51,7	646

(e) De *wolfram*, nom allemand du minéral qui sert à l'obtenir. — (f) D'*hydrargyrum*, son nom latin. — (g) D'*aurum*, son nom latin.

Au moyen de ces symboles des corps simples, on obtient des formules qui représentent les corps composés, et en même temps leur composition exacte. Les combinaisons binaires sont représentées par les symboles des composants écrits à la suite les uns des autres, en écrivant l'élément électro-négatif le second, tandis que, dans le langage, on le nomme le premier. Ainsi l'on dit *oxyde de plomb*, et l'on écrit PbO, et non OPb; cette formule, écrite, ne veut pas dire seulement une quantité quelconque d'oxyde de plomb, mais l'équivalent ou 112 de cet oxyde. On voit par cet exemple qu'un corps composé est représenté par une formule chimique au moyen de l'association des symboles des composants. Lorsqu'il y a un certain nombre d'équivalents d'une formule simple ou composée, on l'indique par le chiffre qui représente ce nombre, en le plaçant à la gauche de la formule; ainsi, pour représenter deux équivalents d'eau, on écrit 2 HO; le chiffre, dans ce cas, multiplie tous les symboles de la formule; mais, lorsqu'un seul des symboles doit être multiplié, on l'indique par le chiffre convenable placé à droite, et en haut ou en bas du symbole qui doit être seul affecté. Par exemple le manganèse,

Digitized by Google

qui forme un bioxyde, c'est-à-dire un oxyde formé d'un équivalent de manganèse et de deux d'oxygène, est ainsi représenté : MnO^2, ou $Mn\,O^2$. Le chiffre 2, placé à droite du symbole de l'oxygène, ne multiplie que lui seul ; si les deux symboles sont multipliés, chacun d'eux est accompagné du chiffre nécessaire. Le manganèse forme un sesquioxyde composé de l'équivalent du manganèse et de 1 $\frac{1}{2}$ d'oxygène, ou mieux de 2 de manganèse et de 3 d'oxygène : on écrit alors Mn^2O^3. On ferait de même s'ils devaient être multipliés par le même nombre. L'acide hyposulfureux, dont l'équivalent est formé de 2 de soufre et de 2 d'oxygène, doit être écrit S^2O^2, et non 2 SO. Il en est de même pour toutes les combinaisons binaires, ou de deux corps seulement.

Lorsque deux corps composés sont combinés ensemble, les formules de ces corps sont séparées par une virgule ; et comme dans les corps composés, ainsi que dans les corps simples, les uns sont électro-négatifs et les autres électro-positifs, on met toujours le premier à la fin : ainsi la pierre à chaux, que l'on nomme *carbonate de chaux*, s'écrit CaO, CO^2, parce que, dans les sels, la base est le corps positif, et l'acide le négatif. Si l'un des deux corps composés est seul multiplié, que ce soit le positif ou le négatif, on l'écrit le second, et l'on fait précéder sa formule du chiffre convenable : c'est ainsi que pour écrire la formule du bicarbonate de soude, qui contient 1 équivalent de soude et 2 d'acide carbonique, on écrit $NaO, 2CO^2$; l'azotite ou nitrite de plomb tribasique, qui pour 1 équivalent d'acide en contient 3 de base, AzO^3 ou NO^3, 3 PbO. On fait habituellement une exception pour la combinaison de l'eau avec les acides : quoiqu'elle soit positive par rapport à eux, on l'écrit toujours après. L'acide sulfurique ordinaire est un *hydrate*, c'est-à-dire une combinaison d'un équivalent d'acide sulfurique avec un équivalent d'eau : on devrait écrire HO, SO^3 ; mais on écrit toujours SO^3, HO, et l'on fait de même pour tous les acides hydratés.

Lorsque deux sels sont combinés ensemble pour former un sel double, comme l'alun, qui résulte de l'union du sulfate de potasse avec le sulfate d'alumine, on écrit à la suite l'une de l'autre les formules des deux sels, on renferme chacune d'elles séparément entre deux parenthèses, et l'on place entre les deux sels une virgule, ainsi qu'il suit : $(KO,SO^3), (Al^2O^3,3SO^3)$.

Si l'on doit exprimer plusieurs équivalents d'un sel, on le place de même entre parenthèses, et l'on met indifféremment sa formule avant ou après le chiffre qui doit la multiplier. Souvent on

Digitized by Google

se dispense de mettre des parenthèses; mais, dans ce cas, le chiffre doit toujours être placé avant, comme nous le verrons plus loin.

Ces formules servent à représenter les réactions que l'on veut produire et les résultats que l'on doit obtenir; ce qui se fait sous formes d'équation ou d'égalité. Pour représenter l'action de l'acide sulfurique hydraté sur le sel marin ou chlorure de sodium, on écrit la formule de ce sel, et on la fait suivre de celle de l'acide sulfurique en les séparant par le signe +, $NaCl + SO^3HO$; puis, pour indiquer les produits de cette réaction, qui sont du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique, on écrit, $NaO,SO^3 + HCl$, mettant entre ces deux formules complexes le signe de l'égalité =, c'est-à-dire $NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl$. On doit retrouver dans le second membre de l'équation tous les éléments qui se trouvent dans le premier, et en même quantité.

On voit facilement l'avantage que présentent ces formules, car elles mettent sous les yeux la théorie complète d'une réaction; de plus, elles offrent le moyen de calculer immédiatement, au moyen de la table des équivalents, les quantités respectives que l'on doit prendre de chaque corps pour obtenir les divers produits qui en résultent. En effet, $Na = 23$, $Cl = 35,5$; donc $Na, Cl = 58,5$; $S = 16$, $O^3 = 3 \times 8$ ou 24; donc $SO^3 = 40$; $H = 1$, $O = 8$, donc $HO = 9$ ou $SO^3,HO = 49$; $49 + 58,5 = 107,5$: voilà donc ce que l'on devra employer séparément, et, en somme, de ces agents on obtiendra $NaO = 31$; car $Na = 23$ et $O = 8$; $SO^3 = 40$; donc $NaO, SO^3 = 71$; $HCl = 36,5$, puisque $H = 1$ et $Cl. 35,5$: ce sont les quantités respectives des produits obtenus; or $71 + 36,5 = 107,5$, on obtient donc en produit une somme égale à celle employée pour l'obtenir. Nous représenterons de cette manière en équation toutes les réactions que nous devrons citer, et nous donnerons d'avance leur explication; par ce moyen on se familiarisera facilement avec leur emploi.

La table des équivalents et les formules ont encore l'avantage d'offrir le moyen de calculer facilement la quantité qu'il faut d'un corps quelconque par lequel on veut en remplacer un autre, soit comme devant offrir plus de facilité pour la réaction, soit que cette substitution doive apporter une économie dans l'opération.

La potasse est plus chère que la soude; il est indifférent pour certaines opérations d'employer l'une ou l'autre de ces bases; il s'agit de trouver quelle quantité il faudra de soude pour remplacer une quantité déterminée de potasse; on y parviendra facilement au

Digitized by Google

moyen des équivalents et d'une proportion géométrique, c'est-à-dire une règle de trois simple et directe.

Remarquons d'abord que ce que l'on nomme potasse et soude du commerce sont les carbonates de ces bases, c'est-à-dire leur combinaison avec l'acide carbonique, et par conséquent représentées par les formules KO,CO^2 pour le carbonate de potasse et $Na\,O,CO^2$ pour le carbonate de soude. $K=39$ $O=8$, d'où $KO=47$; $C=6, O^2=2\times8$ ou 16, d'où $CO^2=22$ et $KO,CO^2=47+22$ ou 69. $Na=23$, $O=8$, $NaO=$ donc 31, $CO^2=22$; donc $NaO,CO^2=53$. D'après cela, si l'on veut substituer de la soude à 45 de potasse, on dira KO, CO^2 ou 69 de potasse est à NaO, CO^2 ou 53 de soude, comme 45 de potasse est à x de soude; ce que l'on représente ainsi : $69:53::45:x$. On trouve x, c'est-à-dire la quantité de soude correspondant à 45 de potasse, comme dans toutes les règles semblables, en multipliant les deux nombres du milieu, que l'on nomme les *termes moyens*, ou les *moyens* simplement, et en divisant le produit par le premier nombre, que l'on nomme l'extrême connu : le quotient de cette division donne la valeur de x, qui est l'autre extrême, c'est-à-dire la quantité de soude cherchée, $45\times31=1395$ qui, divisé par 69, donne 20,21. Il ne faudrait donc que 20,21 de soude pour remplacer 54 de potasse, c'est-à-dire une quantité moindre d'une matière moins chère.

Nous ne multiplierons pas davantage ces exemples, que nous avons donnés, avec intention, de la manière la plus élémentaire et la plus détaillée, pour mettre autant que possible l'emploi des formules et leur application à la portée de tout le monde.

C'est par la même raison que nous n'avons pas parlé des atomes, qui sont purement hypothétiques.

Les molécules des corps sont sujettes à des modifications de groupement, tant sous le rapport physique que sous le rapport chimique. Nous avons vu que les corps divers pouvaient, quand ils étaient solides, affecter des formes régulières qui constituent l'état cristallin; quand cet état n'existe pas, on dit qu'ils sont *amorphes*, c'est-à-dire sans formes régulières ni indices de ces formes; ces indices sont des facettes plus ou moins développées. Ainsi le fer forgé est amorphe, le plomb l'est en général, etc. Si un corps amorphe est soumis à des vibrations nombreuses et longtemps répétées, et qu'il y ait en même temps une élévation de température un peu sensible, ce corps prend peu à peu une texture cristalline et devient alors cassant : c'est ce qui arrive pour les essieux de voitures,

Digitized by Google

dont le fer est choisi très-nerveux comme plus résistant, mais qui, après un certain temps, passe à l'état cristallin et devient cassant. Le plomb, qui a bien moins de tendance que le fer à passer à l'état cristallin, a cependant éprouvé le même effet dans des anneaux qui maintenaient des cylindres, dans une papeterie des environs de Paris : ils éclatèrent un jour, et leur cassure était cristalline. Ce fait peu prévu nous a engagé à conserver l'échantillon. Ces mêmes changements s'opèrent dans les corps vitreux; ils passent lentement à l'état cristallin, à la température ordinaire, si la vitrification s'obtient par une chaleur peu élevée, comme le sucre candi, le soufre, et à une température d'autant plus forte, en général, qu'il en faut une plus élevée pour les vitrifier, comme le verre ordinaire.

La différence de disposition moléculaire peut aussi modifier profondément les caractères chimiques d'un corps, à tel point qu'on serait tenté de croire que l'on a deux corps complétement différents. Ce genre de modifications a été nommé *isomérie*, nom tiré de deux mots grecs signifiant *parties égales*, quoiqu'il puisse cependant être appliqué aux corps simples comme aux corps composés. Ce fait, bien certain maintenant, sert de point d'appui à l'opinion de quelques chimistes qui pensent que le nombre des corps simples n'est pas et ne peut même pas être aussi considérable qu'on le pense, et que probablement quelques-uns d'entre eux ne sont que des modifications isomériques de quelques autres.

L'isomérie peut être produite par la chaleur, l'électricité, la lumière. Le changement opéré dans les corps peut quelquefois disparaître spontanément au bout de quelque temps; dans d'autres cas, cet état est permanent, et ne peut être changé par aucun procédé; on ne peut alors démontrer l'identité des deux corps que par l'analyse. Lorsque l'état isomérique change la forme d'un corps, ce changement se maintient même dans les combinaisons qu'il peut produire.

Quelquefois l'état isomérique consiste dans une condensation des molécules constituantes : alors l'équivalent augmente dans la même proportion; mais les molécules constituantes sont toujours dans le même rapport entre elles, comme dans certains carbures d'hydrogène.

Nous avons donné les tables des équivalents par l'hydrogène et par l'oxygène pris, dans chacune d'elles, comme points de départ; nous nous servirons de ceux de l'hydrogène, parce que les nombres, étant moins considérables, sont plus faciles à retenir, et les calculs moins longs. Les rapports entre les corps n'en étant pas changés, on choisira celle des tables que l'on préférera, et les résultats que l'on ob-

Digitized by Google

tiendra seront les mêmes; ces nombres, dans chaque série, n'étant que des termes de comparaison proportionnels.

Un exemple montrera l'identité des rapports : H valant 1, O = 8. Si nous voulions partir de l'oxygène, que l'on compte 100, quelle sera, dans ce cas, la valeur de H ? Nous la trouvons par la proportion 8 : 1 :: 100 : H. Or $1 \times 100 = 100$ et $\frac{100}{8} = 12,5$, qui est en effet le nombre équivalent de l'hydrogène, l'oxygène comme point de départ étant compté 100. Il en serait de même de tous les autres.

HYDROGÈNE, H = 1, ou 12, 5 1 lit. ou décimètre cube pèse 0gr,089.

L'hydrogène, dont le nom provient d'un mot grec qui veut dire *eau* et d'un autre qui signifie *engendrer*, parce qu'en brûlant il donne naissance à ce liquide, est connu depuis près de cent cinquante ans; on lui avait donné le nom d'*air inflammable :* mais ce n'est que depuis les travaux de Cavendish, publiés en 1777, que ses propriétés sont bien connues.

On ne le rencontre presque jamais libre. Cependant il se trouve dans le mélange des gaz qui se dégagent des volcans. Il entre comme partie constituante dans l'eau et la plupart des substances végétales et animales, et, par suite, c'est l'un des corps les plus abondants dans la nature.

L'hydrogène est un gaz incolore, insipide, inodore quand il a été parfaitement purifié, ce qui est très-difficile. C'est pourquoi presque toujours il possède une odeur fétide et alliacée, due à la présence de corps étrangers qu'il entraîne en se dégageant.

L'hydrogène est un gaz permanent que l'on n'a pu réduire jusqu'ici à l'état liquide ou solide. Il est le plus léger de tous les corps connus; sa densité n'est que 0,0692. C'est à peu près 14 $\frac{1}{2}$ fois moins que l'air : d'où il résulte que, si l'on maintient en bas l'ouverture d'une éprouvette pleine de ce gaz, il s'y conservera; si ensuite on place bouche à bouche avec celle-ci une autre éprouvette pleine d'air, et dont alors l'ouverture se trouve en haut, et que l'on renverse la position, l'hydrogène montera dans l'éprouvette qui était pleine d'air, et l'air descendra à la place de l'hydrogène. C'est de tous les gaz celui qui passe le plus facilement à travers les pores des corps ou par des fissures si fines qu'aucun autre gaz ne pourrait les traverser : c'est ce que l'on nomme endosmose. C'est un des gaz les moins solubles dans l'eau : 100 litres d'eau n'en dissolvent que 1 $\frac{1}{2}$ litre. C'est, au contraire

Digitized by Google

le gaz simple dont le pouvoir réfringent est le plus grand, c'est-à-dire qui dévie le plus la lumière.

L'hydrogène est un gaz inflammable, et ne peut dès lors entretenir la combustion; en brûlant, il produit une flamme à peine visible quand il est bien pur, et forme de l'eau en se combinant ainsi à l'oxygène de l'air : il produit par la combustion une énorme quantité de chaleur. M. Despretz a trouvé, par des expériences multipliées, que l'hydrogène, en brûlant, pouvait faire fondre un poids de glace égal à 315 fois le sien.

Ce gaz est impropre à la respiration; mais il n'est pas cependant vénéneux quand il est parfaitement pur. Si l'on en introduit dans les poumons une petite quantité, il change la nature de la voix : il faudrait se garder de faire cette expérience avec du gaz qui ne fût pas parfaitement pur ; car, s'il contenait de l'arsenic, ce qui arrive souvent, il serait extrêmement vénéneux, et la mort en serait certainement la conséquence.

PRÉPARATION.

C'est toujours de l'eau qu'on retire ce gaz, soit par voie humide, soit par voie sèche. Quelques métaux ont assez d'affinité pour l'oxygène pour décomposer l'eau à froid, sans addition d'aucun autre corps ; le potassium, le sodium, sont dans ce cas, en produisant la réaction suivante : K ou $Na + HO = KO$ ou $NaO + H$. Mais cette réaction, quoique la plus simple, n'est jamais exécutée qu'au point de vue théorique : le haut prix de ces métaux n'en permettrait pas l'emploi.

D'autres métaux, comme le fer, le zinc, ne peuvent décomposer l'eau à froid qu'à condition d'y ajouter un acide, l'affinité seule du métal pour l'oxygène n'étant pas assez grande pour qu'il puisse agir comme les métaux précédents; mais, l'acide qu'on ajoute ayant une grande affinité pour l'oxyde qui peut se produire, cette affinité s'ajoute à celle du métal pour l'oxygène et détermine la réaction. Cette affinité pour un corps non existant, mais que son radical peut produire par son aide, a été nommée *affinité prédisposante*, et souvent on y a recours.

Si donc on met du zinc en contact avec de l'eau et qu'on y ajoute de l'acide sulfurique, la réaction s'opérera comme l'indique l'équation suivante $Zn + SO^3, HO = H + ZnO, SO^3$. Le zinc était libre, l'hydrogène combiné; après la réaction, l'hydrogène est libre, et le zinc s'est mis à sa place. Pour faire cette opération (*fig.* 1) on emploie un flacon à une tubulure A, dans lequel on introduit le zinc soit

Digitized by Google

en grenailles, soit en feuilles coupées, puis on y ajoute de l'eau jusqu'à moitié du vase; au col du flacon on adapte, au moyen d'un bouchon percé, un tube B effilé par le bas, qui plonge presqu'au fond, et qui est terminé à la partie supérieure par un entonnoir soufflé, au moyen duquel on introduit l'acide quand l'appareil est entièrement monté; à la tubulure on adapte un tube convenablement recourbé C, que l'on fait plonger dans l'eau sur laquelle on recueille facilement le gaz, puisqu'il n'y est pas soluble, dans des flacons ou des éprouvettes D. Les éprouvettes ou les flacons doivent être remplis d'eau, puis retournés sous l'eau pour n'y pas laisser pénétrer l'air extérieur; ensuite on les place au-dessus de l'ouverture pratiquée au milieu du petit support, et par laquelle le gaz pénètre dans le vase en déplaçant l'eau qui le remplit. Le gaz, plus léger que l'eau, le déplace peu à peu et finit par les remplir.

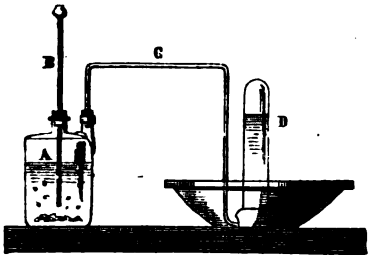


Fig. 1.

C'est ce procédé qui a été mis en pratique pour préparer l'hydrogène, quand on se servait de ce gaz pour gonfler les aréostats; on employait le fer, et au lieu d'un flacon tubulé on se servait de plusieurs tonneaux : ce procédé ayant été remplacé par l'emploi du gaz d'éclairage, nous nous contenterons de l'indiquer.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid sous l'influence des acides, le font sans intermédiaire, à la température rouge; mais, comme le zinc fond à cette température, on préfère employer le fer. La réaction s'opère donc comme celle qui est produite à froid par le potassium ou le sodium; mais ce n'est pas un oxyde de la même nature; celui qu'on obtient a pour composition 3 équivalents de fer et 4 d'oxygène; il est représenté par la formule Fe^3O^4, et l'on aura l'équation $3\,Fe + 4\,HO = Fe^3O^4 + 4\,H$.

Fig. 2.

Pour obtenir ce résultat (*fig.* 2), on introduit un faisceau de fil de fer dans un tube de porcelaine A, que l'on place au milieu d'un fourneau long à réverbère : c'est

Digitized by Google

ainsi que l'on nomme le couvercle voûté qui est placé au-dessus du foyer. A l'une des extrémités on adapte, au moyen d'un bouchon percé, une petite cornue de verre B, dans laquelle on met de l'eau; à l'autre extrémité on dispose par le même procédé un tube convenablement recourbé pour recueillir le gaz produit. Lorsque le tube de porcelaine est échauffé au rouge, on fait bouillir l'eau de la cornue et la vapeur passant sur le fer se décompose en lui cédant son oxygène, et le gaz hydrogène se dégage; on le recueille comme dans le cas précédent.

Ce procédé étant beaucoup plus lent que le précédent, plus coûteux, et l'appareil demandant plus de surveillance, c'est toujours par le premier qu'on prépare l'hydrogène dans les laboratoires.

On a remarqué que, si le zinc est pur, il n'y a pas décomposition par l'action de l'acide. Celui du commerce est rarement assez pur pour que le dégagement n'ait pas lieu; mais, si ce cas se présentait, on ajouterait quelques gouttes de la dissolution d'un sel de platine, d'or, d'argent, ou plus économiquement de cuivre, et l'action se manifesterait immédiatement; il faudrait même se garder d'en mettre trop, car alors l'action serait si vive que sa liqueur sortirait par les tubes.

Le gaz qui sort au commencement de l'opération est toujours mêlé avec l'air qui occupait la capacité libre des vases; il ne faut le recueillir qu'au bout de quelque temps, et surtout ne pas essayer de l'enflammer au bout du tube avant de s'être assuré qu'il ne contient plus d'air, car sans cela le mélange d'air et d'hydrogène, qui est détonant, causerait l'explosion de l'appareil, et pourrait entraîner des accidents graves.

Jusqu'ici, dans les arts, il n'a eu d'autres applications que de gonfler les aréostats, ainsi que nous l'avons dit, mais il est souvent employé dans les laboratoires pour réduire les métaux de leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, le chlore.

OXYGÈNE, O = 8 ou 100 (poids du litre, 1gr,4298).

L'oxygène fut découvert presque à la même époque par Priestley en Angleterre, et Scheele en Suède. Le travail de Priestley parut le premier. Celui de Scheele, beaucoup plus complet, fit connaître en outre les gaz azote et acide carbonique. Lavoisier établit alors la vraie théorie de la combustion, qui avait été entrevue dès 1630 par Jean Rey, médecin du Périgord. C'est depuis la découverte de ce corps

Digitized by Google

que l'on a pu expliquer les phénomènes chimiques d'une manière satisfaisante, et que Lavoisier a pu créer la théorie qui porte son nom, et à laquelle la chimie a dû des progrès rapides.

Ce gaz, qu'on appelait *air pur, air vital*, a reçu lorsqu'on fit la nomenclature et a conservé le nom d'*oxygène*, de deux mots grecs qui signifient *j'engendre acide* : on l'avait ainsi nommé parce : qu'on ne connaissait pas encore les acides formés par l'hydrogène, et l'on croyait que l'oxygène seul avait la faculté d'en produire.

L'oxygène n'existe pas à l'état de pureté dans la nature; mais il constitue l'un des éléments de l'air, qui est un mélange de ce gaz avec l'azote ou nitrogène principalement; de plus, à l'état de combinaison avec la plupart des corps simples, il fait aussi partie de l'eau, de la plupart des corps organiques : c'est donc un des corps les plus abondants, sinon celui qui l'est le plus. Comme unique agent de la combustion proprement dite et de la respiration des animaux, c'est le plus important de tous.

L'oxygène est un gaz incolore, insipide, inodore; il est permanent; il pèse un peu plus que l'air; sa densité est 1,1056. C'est de tous les gaz celui qui dévie le moins les rayons de lumière, c'est-à-dire qui est le moins réfringent, tandis que l'hydrogène est celui qui l'est le plus : ce qui est une conséquence de l'observation faite par Newton, que les corps les plus combustibles, à densité égale, sont les plus réfringents : d'où il avait conclu que le diamant et l'eau devaient être combustibles, ou au moins contenir des corps combustibles. L'expérience confirma très-longtemps après l'exactitude de cette remarque. L'eau ne dissout qu'une très-faible quantité d'oxygène; il faut 27 litres d'eau pour dissoudre 1 litre de ce gaz : on peut donc le recueillir sur ce liquide.

C'est, ainsi que nous l'avons dit, l'unique agent de la combustion. Aussi ce phénomène est-il beaucoup plus développé dans ce gaz pur que dans l'air, qui n'en contient qu'un cinquième environ de son volume, et la lumière résultant de cette vive combustion est aussi beaucoup plus éclatante.

On reconnaît facilement ce gaz en y plongeant une allumette dont on a soufflé la flamme, mais dont le charbon est encore rouge : elle se rallume immédiatement en produisant une petite détonation, et continue à y brûler avec une vivacité et un éclat beaucoup plus intenses que dans l'air. Si dans un flacon plein d'oxygène on plonge une spirale de fer ou d'acier, ou un ressort de montre détrempé au bout duquel on met un petit morceau d'amadou que l'on allume, le

Digitized by Google

fer y brûle avec un grand éclat, en projetant de tous côtés des étincelles brillantes d'oxyde de fer fondu dont la température est si élevée que, malgré l'eau qui peut se trouver au fond du flacon, les globules d'oxyde s'y incrustent.

La combustion du phosphore dans ce gaz produit une lumière si éclatante que l'œil ne peut la supporter. C'était par ce moyen qu'on produisait dans les théâtres les grands effets de lumière; on l'a depuis remplacé par la lumière électrique.

Le sang des veines, qui est noirâtre, prend la belle couleur rouge du sang artériel, quand il est mis en contact avec ce gaz : c'est l'effet que produit l'oxygène de l'air dans la respiration des animaux.

Quand il est pur, sec et froid, il est souvent sans action sur des corps dont l'affinité pour lui est cependant très-grande; ainsi le fer, qui se rouille si facilement à l'air humide, se conserve sans altération dans l'oxygène avec ces conditions; néanmoins, à chaud, il se combine très-facilement avec quelques-uns, mais pas avec quelques autres, comme l'argent, l'or, le platine, à moins que cet oxygène n'ait été soumis à certaines influences, même quand il est mélangé, comme dans l'air.

Lorsque la foudre a passé dans une localité, on sent toujours une odeur particulière qui rappelle celle du soufre, du phosphore, ce qui avait fait supposer que la foudre entraînait quelques parties de ces corps; la même odeur se produit sur les conducteurs d'une machine électrique fonctionnant. Van Marum publia, en 1785, des expériences dans lesquelles il constatait que l'oxygène, qui venait d'être découvert, acquérait sous l'influence des étincelles électriques, et bien que renfermé dans un tube de verre, cette odeur particulière que l'on remarque auprès de la machine électrique et après le passage de la foudre; là il était impossible d'attribuer l'odeur produite à la présence du soufre ou du phosphore, c'était donc seulement une propriété nouvelle développée dans ce gaz par l'électricité. Van Marum vit de plus que le mercure, dont l'oxydation ne peut se produire dans l'état normal de l'air qu'à la température de son ébullition, s'oxydait dans l'oxygène électrisé à la température ordinaire. Les travaux de M. Schœnbein ont depuis lors montré quels changements importants s'opéraient, dans ce cas, dans les propriétés du gaz qu'il avait cru d'abord nouveau, et auquel il avait donné le nom d'*ozone*, d'un mot grec qui veut dire *odorant*. Enfin, des observations plus précises faites par MM. Marignac et Larive ont prouvé que ce n'était que de l'oxygène modifié dans ses qualités, mais non dans sa nature, et le nommèrent oxygène *ozoné*. L'étincelle électrique ne

Digitized by Google

jouit pas seule du privilége de la modifier ainsi : un courant électrique continu produit le même effet, et ce gaz, en passant lentement sur du phosphore froid et lavé dans une dissolution alcaline pour lui enlever l'acide phosphoreux qu'il aurait pu entraîner, agit de même.

Les propriétés nouvelles de l'oxygène ainsi modifié sont : d'oxyder le mercure à la température ordinaire; d'oxyder l'argent; d'acidifier directement le nitrogène, et de produire ainsi de l'acide nitrique, et certainement cet acide, toujours produit par l'étincelle de la foudre ou l'éclair, est dû à cet effet; enfin de décomposer instantanément les iodures, ce dont on s'assure au moyen d'un papier amidonné, humecté d'une dissolution de ce corps. L'iode mis en liberté le fait devenir bleu : ce dernier phénomène est la réaction la plus sensible pour reconnaître que l'oxygène est ozoné.

On voit par là que cette modification isomérique, qui ne change ni le poids ni le volume de ce gaz, développe considérablement ses affinités.

Cet état particulier est détruit par une température de 250°, et à plus forte raison par une plus élevée; ce qui est analogue au phénomène magnétique : en effet, un aimant perd ses propriétés lorsqu'on le chauffe très-fortement.

M. A. Houzeau a désigné sous le nom d'*oxygène naissant*, du gaz oxygène préparé d'une manière particulière. Le gaz obtenu présente les propriétés caractérisques suivantes : il est incolore; son odeur est forte, désagréable, et, respirée en trop grande quantité, cause des nausées et même des vomissements; et cette odeur, qui n'est pas désagréable d'abord, finit par devenir insupportable. Sa saveur est celle du homard. A la température de + 75°, il redevient oxygène ordinaire; la lumière solaire le transforme de même : il éprouve le même effet en passant à travers les corps poreux, éponge de platine, amiante, coton cardé, flanelle, etc.

Sous l'influence de l'eau il oxyde facilement les métaux, même l'argent; il suroxyde les oxydes au minimum; il transforme l'acide arsénieux en acide arsénique. Les oxacides, les alcalis, réagissent sur lui; l'ammoniaque y brûle réellement, quoique sans lumière. Une partie du nitrogène est transformée en acide nitrique qui se combine à la portion d'ammoniaque non décomposée, et donne ainsi du nitrate d'ammoniaque, qui forme des fumées blanches.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sont décomposés par l'oxygène naissant; le chlore, le brome, l'iode, sont mis en liberté. L'hydrogène phosphoré non spontanément inflamma-

Digitized by Google

ble, qui ne brûle pas dans l'oxygène ordinaire à + 20°, y brûle, au contraire, avec production de lumière.

Il décompose les iodures, et met l'iode en liberté. Il décolore immédiatement les teintures de tournesol, de cochenille, de campêche, le sulfate d'indigo.

M. A. Houzeau le prépare au moyen du bioxyde de barium : il met de l'acide sulfurique monohydraté dans un ballon tubulé; à la tubulure il adapte un tube abducteur, et au col un bouchon qu'il enlève pour introduire de petits fragments de l'oxyde de barium; le gaz ne tarde pas à se dégager, le mélange s'échauffe. Si la température s'élève trop, on plonge le ballon dans l'eau, parce qu'il faut éviter qu'elle dépasse + 50 ou + 60°. Si, au contraire, la température ne s'élevait pas assez, on chaufferait le bain-marie à cette température.

Les propriétés remarquables de l'oxygène ainsi obtenu ont quelques rapports avec celles de l'ozone. M. A. Houzeau se propose de faire une étude comparative de ces deux cas d'isomérie de l'oxygène. (*Compte rendu de l'Académie des Sciences*, XL, p. 697.)

Nous aurons souvent des exemples de modification des propriétés dans les corps simples ou composés par des causes diverses, sans que pour cela leur nature ou leur composition ait changé aucunement.

PRÉPARATION.

On obtient l'oxygène libre et pur au moyen d'un grand nombre de procédés. Le plus simple et le plus fréquemment employé est celui dans lequel, on porte à une forte chaleur rouge, dans une cornue, soit de fer soit de grès, de l'oxyde noir ou bioxyde de manganèse. Le tiers seulement de son oxygène se dégage; il reste un autre oxyde du même métal $3\,MnO^2$, ce qui équivaut à Mn^3O^6, donne Mn^3O^4, qui reste dans la cornue, O^2 se dégage (*fig.* 3). La cornue A doit être placée dans un fourneau à réverbère; on a adapté à son col, au moyen d'un bouchon, un tube convenablement recourbé pour conduire le gaz dans l'eau d'où il passe dans les flaçons ou les éprouvettes B que l'on veut remplir.

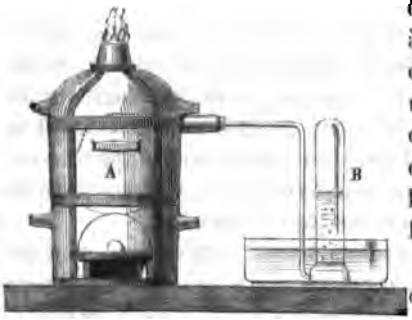


Fig. 3.

Le gaz obtenu par ce procédé est rarement pur. L'oxyde de manganèse provenant de

Digitized by Google

quelques mines contient habituellement du carbonate de chaux, qui se décompose, même avant l'oxyde; ce qui fait que, surtout au commencement de l'opération, on n'a qu'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique.

On peut le purifier cependant en lui faisant traverser un ou mieux deux flacons laveurs contenant de la potasse ou de la soude en dissolution.

Quelques oxydes, ceux de mercure et d'argent, chauffés seulement dans des cornues de verre, perdent tout leur oxygène; le métal pur reste: dans le col de la cornue, si c'est du mercure, parce qu'il distille; dans la cornue, si c'est de l'argent.

Mais on n'emploie ces procédés que pour montrer que certains oxydes sont entièrement réductibles, c'est-à-dire qu'ils abandonnent tout leur oxygène, par opposition à d'autres qui, bien que chauffés aux températures les plus élevées, le conservent en entier ou au moins en partie, et sont irréductibles par la chaleur seule : l'oxyde de fer, par exemple.

Lorsqu'on veut obtenir l'oxygène le plus pur, on emploie le chlorate de potasse : on l'introduit dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte, comme toujours, au moyen d'un bouchon, un tube abducteur. Il faut avoir soin de ne pas y mêler la plus petite quantité de matière combustible, de la râpure de bouchon, entre autres, car il pourrait en résulter une détonation. On élève graduellement la température; le sel commence par fondre, puis il se décompose, et l'oxygène se dégage pendant quelque temps, et cesse enfin pour recommencer quand on chauffe plus fortement, jusqu'à décomposition complète. Voici l'équation de la réaction : $KO, ClO^5 = KCl + O^6$. Il reste dans la cornue un sel, le chlorure de potassium, l'oxygène se dégage. Nous pourrions citer encore plusieurs pocédés; le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le bichromate de potasse et le même acide; mais les détails de ces opérations, que l'on peut trouver dans tous les traités de chimie générale, ne sont pas assez utiles pour que nous nous y arrêtions.

M. Boussingault a pratiqué un autre procédé, qui est une application des plus heureuses de connaissances déjà acquises, mais qu'aucun chimiste n'avait eu l'idée de rendre utile. L'oxyde de barium ou baryte, BaO, chauffé à la température du rouge naissant, a la propriété d'absorber une quantité d'oxygène égale à celle qu'il contient déjà, et de se transformer ainsi en bioxyde BaO^2; ce bioxyde, étant porté à la température du rouge-blanc et même du rouge-rose,

Digitized by Google

abandonné cette nouvelle quantité d'oxygène pour redevenir protoxyde. M. Boussingault a eu l'idée de prendre l'oxygène dans l'air pour former le bioxyde, au lieu d'employer l'oxygène pur, comme on le pratique ordinairement ; de telle sorte qu'en chauffant modérément un tube rempli de baryte et y faisant affluer de l'air préalablement purgé de l'acide carbonique qu'il contient, la transformation s'opère parfaitement ; le bioxyde est formé, dès que le gaz qui sort du tube est de l'air non privé d'oxygène, et l'opération est achevée : on ferme alors le robinet du tuyau par lequel on faisait arriver l'air, et de celui par lequel le nitrogène se dégageait, et l'on ouvre, au contraire, le robinet d'un autre tuyau correspondant à un gazomètre, qui est une sorte de réservoir clos pouvant recevoir des gaz en remplacement de l'eau qu'il contient. Si alors on élève convenablement la température du tube, l'oxygène se dégage, et, lorsque sa décomposition est achevée, on laisse refroidir pour réformer le bioxyde, et toujours de même alternativement. L'expérience en petit a pu être ainsi reproduite 17 fois : malheureusement, en grand, le succès jusqu'ici n'a pas répondu à l'attente; il faut espérer qu'enfin l'industrie parviendra à vaincre les difficultés pratiques d'un procédé qui rendrait certainement de grands services à l'industrie. Déjà depuis longtemps M. Gaudin a employé l'oxygène pour activer la combustion d'une lampe alimentée par de l'essence, de l'éther, de l'alcool; il a obtenu par ce moyen une lumière qui ne le cédait en rien à la lumière électrique, dans les expériences qui furent faites, pour comparer leurs intensités respectives, à la Faculté des sciences; il obtient, de plus, avec cette flamme une température assez élevée pour y fondre le cristal de roche au point de l'étirer en fil. C'est au moyen de cet appareil qu'il produit les gouttes sphériques de cristal de roche qui servent pour ses petits microscopes.

MM. Rousseau éclairent leurs ateliers, rue de l'École de Médecine, avec des lampes brûlant à blanc, où ils introduisent, au lieu d'air, de l'oxygène; ce qui leur donne une lumière beaucoup plus forte que celle qu'ils auraient en multipliant, sans cette addition, leurs becs éclairants.

Si donc on peut arriver à résoudre le problème de l'oxygène à bon marché, on rendra certainement un grand service à l'industrie, puisqu'on aura le moyen de produire des chaleurs et des lumières de beaucoup supérieures à celles qui sont connues dans les arts.

Digitized by Google

NITROGÈNE ou **AZOTE**, Az ou N = 14. 1 lit. pèse 1gr,256.

L'*azote* tire son nom de deux mots grecs signifiant *privant de la vie*, qualité qui lui est cependant commune avec tous les autres gaz, excepté l'oxygène ; en Angleterre, en Allemagne, etc., on le nomme *nitrogène*, ce qui est beaucoup mieux adapté à ses propriétés spéciales, puisque seul il produit le nitre ou salpêtre, et que, bien qu'on ait composé les mots *acides azotique, azoleux*, on a été forcé de conserver les mots *nitre, nitrière, nitrification*, que l'on ne peut rendre par aucune modification du mot *azote*. Puisque l'on voulait mettre le langage en rapport avec la nomenclature, il eût été probablement plus convenable de changer les trois dénominations, *azote*, *protoxyde* et *bioxyde d'azote*, que d'en changer une foule d'autres passés dans le langage de l'industrie et même vulgaire, car souvent on écrit : Pour faire de l'acide azotique, prenez du nitre (il est plus rationnel de dire dans cette phrase : Pour faire de l'acide nitrique).

L'azote fut découvert presque en même temps, en 1772, par Rhutherford et Scheele ; ils le nommèrent *air vicié, air méphitique*. Un an après, Lavoisier remarqua que l'azote se rencontre libre, mais seulement à l'état de mélange avec l'oxygène, dans l'air atmosphérique, dont il fait environ les $\frac{4}{5}$. Il entre dans la composition de beaucoup de corps organiques, principalement dans ceux qui proviennent des animaux, et dans la composition de quelques minéraux : c'est donc un des corps des plus importants.

Le nitrogène, ou azote, est un gaz permanent comme les deux précédents : il est incolore, insipide et inodore. Il pèse un peu moins que l'air, sa densité étant 0,972. L'eau n'en dissout qu'une très-faible quantité : il faut un peu plus de 52 litres d'eau pour en dissoudre 1 de nitrogène. Ce corps n'a, pour ainsi dire, que des propriétés négatives ; il n'est pas inflammable ; il n'entretient ni la combustion ni la respiration. Si l'on plonge une bougie allumée dans une éprouvette pleine de ce gaz, elle s'éteint immédiatement ; il n'est cependant pas vénéneux, puisque nous le respirons continuellement par l'air qui s'introduit dans les poumons ; il ne joue d'autre rôle dans l'air que d'y raréfier l'oxygène. Il a toutefois une grande importance dans l'acte de la végétation : il est certain que les plantes pendant une certaine période de leur accroissement, les légumineuses surtout, prennent dans l'air une partie du nitrogène qui est nécessaire à leur organisation, tandis que toutes les plantes, pendant la floraison et surtout la fructification, doivent le prendre dans les produits nitro-

Digitized by Google

génés, gazeux ou solubles, résultant de la décomposition des matières enfouies dans le sol comme engrais.

Les cultivateurs des pays dans lesquels les fumiers sont rares ont reconnu cette propriété depuis longtemps, sans chercher à s'en rendre compte, et surtout sans le pouvoir. Ainsi, en Bretagne, on sème du sarrasin, ou blé noir, pour l'enfouir dans le sol avant la floraison, et l'on a reconnu qu'il remplaçait le fumier dont on ne pouvait disposer; cette plante ne peut avoir pris qu'à l'air le nitrogène qu'elle cède à la récolte suivante. Les animaux supérieurs ne semblent pas s'approprier le nitrogène de l'air par la respiration.

PRÉPARATION.

L'air contenant le nitrogène mélangé avec l'oxygène, c'est à ce fluide qu'on a recours le plus souvent pour obtenir ce gaz à l'état de pureté : il ne faut pour cela qu'absorber l'oxygène. Le procédé le plus simple est le suivant : on pose sur un liége *a*, flottant sur l'eau, une petite coupelle *b* qui reçoit un fragment de phosphore que l'on enflamme, puis on le recouvre d'une cloche de verre *c* pleine d'air. Le phosphore brûle tant qu'il y a de l'oxygène, puis il s'éteint (*fig.* 4); mais, par cette combustion vive, le phosphore laisse un peu d'oxygène libre que l'on absorbe au moyen d'un long bâton de phosphore qu'on y laisse séjourner pendant quelque temps. Le gaz n'est pas encore parfaitement pur; il contient encore l'acide carbonique de l'air et des vapeurs de phosphore, mais il l'est assez pour constater les propriétés du gaz.

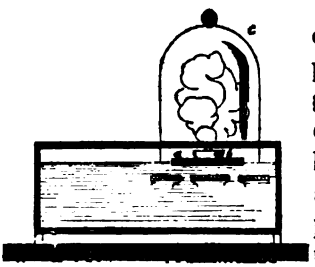


Fig. 4.

On peut aussi absorber l'oxygène de l'air par du cuivre chauffé au rouge, par des copeaux de cuivre humectés d'acide sulfurique, par la décomposition de l'ammoniaque au moyen du chlore, ou mieux du chlorure de chaux, par celle de l'azotite ou nitrite d'ammoniaque, etc. Nous ne faisons que citer ces procédés, le nitrogène n'ayant été jusqu'ici par lui-même directement d'aucune application dans les arts.

Nous devrions continuer sans interruption la description des corps simples; mais l'air et l'eau, qui sont composés des corps étudiés jusqu'ici, intervenant presque à chaque instant dans les réactions dont nous aurons à parler, il est nécessaire de les connaître d'abord.

Digitized by Google

AIR. Litt. pèse 1gr,2932.

L'atmosphère qui enveloppe la terre forme une couche d'une épaisseur que le calcul a montré devoir être de 60 kilomètres, un peu plus de 15 des anciennes lieues de 25 au degré ou de poste. Sa densité décroît progressivement à mesure qu'il est plus élevé. C'est la pression exercée par cette couche d'air qui fait monter l'eau dans les corps de pompe, lorsqu'on soulève le piston; c'est elle aussi qui maintient le mercure à une hauteur moyenne de 76 centimètres au niveau de l'Océan, dans le baromètre; mais, quand on s'élève dans l'atmosphère, soit en gravissant des montagnes, soit par une ascension aérostatique, la couche d'air qui se trouve au-dessus de l'observateur étant moindre, la colonne de mercure diminue, car sa hauteur est en raison directe de la pression, c'est-à-dire qu'elle augmente ou diminue comme elle.

L'observation a fait voir que les atmosphères des planètes qui en possèdent ont des limites; on avait dû en conclure qu'il en est de même de l'air pour la terre. Le calcul s'est ensuite chargé de déterminer ses limites que les observations barométriques sont venues confirmer. Les expériences de M. Faraday ont démontré de plus que toutes les substances gazeuses ou liquides produisaient des atmosphères limitées, variant avec la température.

L'air sert de point de comparaison pour les densités des gaz et des vapeurs, et de même pour leurs pouvoirs réfringents. C'est un gaz, ou plutôt un mélange de gaz incolore, insipide, inodore, doué d'une grande transparence, mais cependant non absolue; car il absorbe la lumière; ce qui fait que ce que l'on nomme *le ciel* a une si belle nuance bleue: si l'air n'absorbait pas la lumière, le ciel paraîtrait noir; aussi, plus on s'élève, soit sur des montagnes, soit au moyen de ballons, plus la couleur bleue devient intense.

L'air qui nous environne entretient la vie des animaux au moyen de l'oxygène qu'ils absorbent en le respirant; c'est lui aussi qui entretient la vie des plantes et leur accroissement par l'acide carbonique qu'il contient. Ce n'est donc pas un mélange de nitrogène et d'oxygène seulement : on y trouve de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et des traces d'autres gaz, d'ammoniaque entre autres, qui contribuent aussi à la nutrition des plantes. L'analyse complète de l'air est donc une opération longue, difficile et délicate; mais, comme ordinairement on ne cherche à y déterminer que les quantités d'oxygène, de

Digitized by Google

nitrogène, d'acide carbonique et d'eau, nous ne citerons que ce qui a rapport à leur dosage.

Le procédé analytique le plus simple pour mesurer la quantité d'oxygène est celui par lequel on absorbe ce gaz, à froid, au moyen d'un bâton de phosphore pouvant occuper toute la longueur d'un tube fermé par un bout et gradué en divisions d'égal volume. On commence par remplir ce tube d'eau, puis on y fait pénétrer de l'air jusqu'à ce que le niveau de l'eau dans l'intérieur du tube, étant sur le même plan que celui de l'eau de la cuve, occupe 100 divisions du tube, qui alors ne doit avoir qu'environ la moitié de sa capacité occupée par l'air; autrement, quand on y introduirait le phosphore, il pourrait arriver que l'on fît sortir une partie de l'air mesuré. On introduit le bâton de phosphore, en ayant soin de ne pas faire pénétrer une nouvelle quantité d'air; puis on abandonne l'expérience à e le-même, dans un lieu dont la température ne doit pas être supérieure à + 20°, parce que le phosphore, en absorbant l'oxygène, même assez lentement, développe de la chaleur : le bâton pourrait fondre, et, coulant sous l'eau, il n'aurait plus d'action (*fig* 5). Le phosphore répand immédiatement des vapeurs qui descendent et se dissolvent dans l'eau; le volume du gaz diminue peu à peu. L'expérience est terminée quand le volume ne varie plus, ce qui arrive au bout de quelques heures; la longueur de l'expérience n'est qu'un léger inconvénient, puisqu'une fois organisée, on n'a plus à s'en occuper que lorsqu'elle est terminée. Quand on s'est assuré qu'elle est achevée par la constance du volume, on retire le bâton de phosphore sans laisser rentrer d'air, et l'on enfonce le tube dans l'eau de la cuve jusqu'à ce que le niveau de l'eau soit le même en dedans et en dehors du tube; il ne faut pas le tenir avec les doigts, ce qui échaufferait le gaz restant et augmenterait son volume, mais avec une pince. On observe le nombre de divisions qui reste sur les 100 que l'on avait mesurées; ce qui manque est l'oxygène : on trouve ainsi que l'air en contient 21 pour 100.

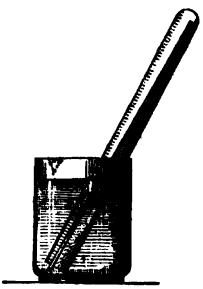


Fig. 5.

Ce mode d'analyse est assez exact; il est en même temps le plus simple et le plus commode à exécuter.

Beaucoup d'autres substances peuvent absorber l'oxygène : la matière colorante du campêche, l'acide gallique, et mieux l'acide pyrogallique. La matière la plus économique et la plus commune est

Digitized by Google

l'extrait du campêche : on le dissout avec un peu de potasse, on l'introduit dans un tube, on agite, et l'absorption a lieu presque à l'instant ; mais, pour cela, il faut disposer d'une cuve à mercure.

On détermine aussi la quantité d'oxygène en poids, en faisant passer un volume déterminé d'air sur du cuivre divisé et disposé dans un tube que l'on chauffe au rouge naissant : l'air passant lentement cède tout son oxygène au cuivre. Ayant pesé exactement le tube avant l'expérience, et le pesant de nouveau lorsqu'elle est terminée, l'augmentation de poids représente l'oxygène cédé. MM. Dumas et Boussingault ont trouvé, par ce moyen, que l'air contient en poids 23,01 d'oxygène et 76,99 de nitrogène pour 100 ; ce qui correspond exactement à 20,81 du premier et 79,19 du second pour 100 en volumes.

Ces nombres ne se rapportent qu'à l'air libre ou extérieur ; il n'en est plus de même quand on analyse l'air des chambres habitées qui n'est point renouvelé, et surtout celui des salles où beaucoup de personnes sont réunies, leur respiration absorbant de l'oxygène qui est remplacé par un volume égal d'acide carbonique. Dans quelques mines, l'air qui s'y trouve est souvent altéré par l'absorption de l'oxygène, qui transforme certains sulfures métalliques au moyen d'une combustion lente, mais dont l'effet est assez sensible pour réduire considérablement la proportion de ce gaz. La respiration des ouvriers, la combustion des lampes qui les éclairent, offrent encore des éléments d'altération, et, par suite, une autre proportion d'oxygène est absorbée et remplacée par de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau ; mais cette dernière se condense. De là résulte la nécessité absolue de renouveler l'air des galeries de mines ; sans quoi, les ouvriers seraient asphyxiés. Cette précaution est encore plus nécessaire dans certaines mines, principalement celles de houille, dans la plupart desquelles se dégage un gaz particulier, nommé *feu grisou* par les ouvriers, et qui est une combinaison d'hydrogène et de carbone que nous étudierons plus loin : non-seulement cette combinaison n'est pas propre à la respiration, mais encore, étant combustible, elle produit avec l'air un mélange détonant qui détermine, lorsqu'il s'enflamme, des explosions fatales, qui font périr tous les ouvriers présents dans les galeries ; dans d'autres mines de houille, c'est de l'acide carbonique qui afflue si abondamment que les ouvriers en sont encore victimes.

Il est donc important de vérifier par l'analyse quelle est la composition de l'air des mines, pour corriger son altération par un sys-

Digitized by Google

tème d'aérage suffisant et fondé sur la connaissance que l'expérience a donnée de la quantité d'oxygène minimum et de celle maximum d'acide carbonique que les hommes peuvent supporter sans danger. En effet, dès que l'air contient de 5 à 6 pour 100 d'acide carbonique, la flamme d'une bougie s'éteint; l'homme peut encore vivre dans ce milieu, mais il éprouve une gêne très-pénible. Quand l'air ne contient plus que 15 pour 100 au lieu de 21 d'oxygène, il peut asphyxier.

On voit, par ces citations, combien il importe de déterminer, dans l'analyse de l'air, la proportion d'oxygène et la quantité d'acide carbonique qui s'y trouvent.

L'air, dans son état normal, contient toujours une certaine proportion d'acide carbonique : de Saussure parvint le premier à déterminer avec un peu d'exactitude la quantité d'acide carbonique qui s'y trouve; plus tard, M. Thénard détermina cette quantité avec une précision absolue, en faisant passer l'air à travers une dissolution de baryte, le poids du carbonate de baryte produit donnant celui de l'acide carbonique, et par suite son volume. Le minimum est en nombre rond 3 dix-millièmes, le maximum $5\frac{1}{2}$, en moyenne 4. Cette quantité si faible ne peut avoir aucune influence nuisible sur la respiration, et elle suffit au développement des plantes, qui y puisent en partie le carbone constituant leur charpente solide.

MM. Brunner et Boussingault se sont servi de l'appareil suivant, (*fig.* 6), aussi simple que commode pour doser l'acide carbonique sur une assez grande quantité d'air, et qui permet d'obtenir un poids sensible d'acide carbonique. L'air est mesuré en volume, au moyen de la quantité d'eau qui s'écoule d'un réservoir *a*, exactement cubé et gradué, servant d'aspirateur; le niveau de l'eau dans l'aspiration est indiqué par celui du tube de verre qui est placé en dehors, et communique librement par deux tuyaux horizontaux avec le haut et le bas de l'intérieur de l'aspirateur. La pression étant la même dans les deux, les liquides peuvent se trouver sur le même plan; ce qui permet de mesurer, par l'échelle verticale appliquée le long de l'appareil, le volume d'air qui y a pénétré. Un thermomètre

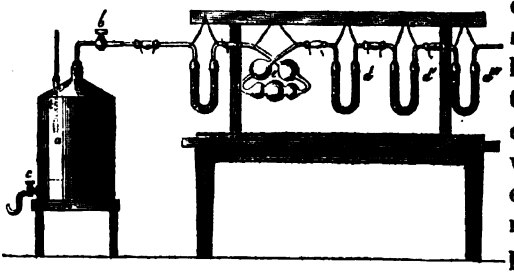


Fig. 6.

Digitized by Google

plongé dans le réservoir en indique la température, pour les corrections à faire sur les volumes. L'air pénètre dans l'aspirateur au moyen d'un tube muni extérieurement d'un robinet *b* que l'on ouvre avant de commencer l'expérience. Ce tube pénètre à une profondeur que l'on augmente ou diminue à volonté pour avoir un écoulement plus ou moins rapide, mais constant. Quand on ouvre le robinet inférieur *c*, l'extrémité inférieure du tube, étant recourbée, ne permet pas à l'air de remonter; l'eau déplacée s'écoule dans un baquet. Cette disposition, due à Mariotte, fait que la pression n'est exercée que par la hauteur de la colonne d'eau comprise entre la partie inférieure du tube aspirateur, et la partie inférieure du tube par lequel s'opère l'écoulement. L'air, en pénétrant dans l'appareil, passe d'abord par trois tubes en U, *dd' d''*, contenant de la pierre ponce réduite en grains de la grosseur du millet et humectée d'acide sulfurique concentré, absorbant l'humidité de l'air qui le traverse, puis dans un tube à boules *e*, rempli en partie d'une dissolution de potasse concentrée, qui retient l'acide carbonique, et de là passe dans un dernier tube en U, *f* rempli de potasse en fragments qui retient l'eau que l'air enlève du tube à boule en le traversant. Avant de disposer l'appareil, on a eu soin de peser exactement ensemble le tube à boule et le tube *f* qui le suit; on les pèse de nouveau quand l'expérience est terminée : l'augmentation de poids de ces tubes représente l'acide carbonique; et le volume d'eau déplacée de l'aspirateur, le volume de l'air qui a été soumis à l'expérience. Les différents tubes sont réunis par des tubes de caoutchouc solidement attachés au moyen de cordonnet, pour qu'il n'y ait aucune fuite d'air.

La proportion d'acide carbonique est bien plus considérable dans les salles qui renferment un grand nombre de personnes. M. Dumas a trouvé que l'air qui sort des poumons de l'homme contient 4 pour 100 d'acide carbonique, c'est-à-dire 100 fois plus que l'air libre. Une expérience facile démontre cette énorme différence : elle consiste à prendre deux vases contenant de l'eau de chaux, à faire passer dans l'eau de l'air extérieur au moyen d'un soufflet muni d'un tube courbé en angle droit, et dans l'autre, par un tube semblable, l'air sortant des poumons; après un petit nombre d'expirations dans le second vase, l'eau de chaux est troublée par le carbonate de chaux produit, tandis que dans l'autre, même après avoir prolongé l'expérience, l'eau est encore presque claire.

Il n'est donc pas étonnant de voir dans des amphithéâtres de pe-

Digitized by Google

tites dimensions, remplis d'auditeurs et entièrement clos, l'air assez vicié par la quantité d'acide carbonique produit, pour que les bougies s'éteignent : c'est en effet ce que nous avons vu au cours de littérature d'Andrieux au Collége de France, lorsqu'il y succéda à l'abbé Délille : quelques auditeurs perdirent complétement connaissance, et le seul remède que l'on put apporter au premier instant, les portes ne pouvant être ouvertes par suite de l'encombrement, ce fut de briser les vitres.

La ventilation est donc une nécessité dans les salles d'assemblées, et il faut qu'elle soit proportionnée au maximum d'individus qui peuvent s'y trouver réunis. M. Péclet a fait des expériences nombreuses d'où il est résulté qu'il faut fournir au moins 6 mètres cubes d'air par heure et par homme, pour que la respiration n'éprouve aucune gêne ; et, dans ce cas, l'air écoulé de l'enceinte contient environ 6 millièmes d'acide carbonique, ou 15 fois plus que l'air extérieur.

Les appareils d'éclairage viennent ajouter une nouvelle cause de production d'acide carbonique et changer les conditions de ventilation, puisque 1 kilogramme de bougie, à lui seul, dans un espace de 50 mètres cubes, élève, en brûlant, la quantité d'acide carbonique à 4 pour 100.

La combustion dans les foyers sans cheminées, les chaufferettes surtout, dans lesquelles on introduit souvent du poussier de charbon, sont une autre cause d'altération de l'air ; mais l'asphyxie qui en résulte souvent tient moins à l'acide carbonique provenant de cette combustion qu'à la présence d'un autre gaz, l'oxyde de carbone, qui en très-petite quantité est dangereux, puisque 1 pour 100 suffit pour donner la mort, ainsi que l'a démontré M. Leblanc.

L'air atmosphérique contient toujours une quantité plus ou moins considérable de vapeur d'eau ; sa moyenne est de 8 $\frac{1}{2}$ pour 1,000 ; la quantité maximum observée est de 10 ; celle minimum, de 6. La proportion d'eau contenue dans l'air dépend principalement de la température : l'air en contient d'autant plus qu'il est plus chaud, d'autant moins qu'il est plus froid. Son humidité apparente n'est donc pas l'indice certain d'une grande quantité de vapeur d'eau dans l'air, de même que la sécheresse n'indique pas qu'il en contienne peu. Ces différences dans l'apparence de l'air tiennent seulement aux variations de température. On comprendra mieux ces phénomènes quand on aura vu les propriétés de l'eau et de sa vapeur.

Une expérience qui se fait journellement et naturellement dans

Digitized by Google

l'été démontre la présence de l'eau dans l'air : quand on monte des bouteilles de la cave, elles ont une température plus basse que celle de l'air; quand, au contraire, elles y pénètrent, la vapeur d'eau se condense sur les bouteilles, et l'on dit qu'*elles suent*. Ceci constate le fait, mais ne peut servir à déterminer la proportion de cette vapeur. L'appareil avec lequel on mesure l'acide carbonique (*fig.* 6) sert en même temps à déterminer la quantité d'eau. En effet, les tubes en U *d d' d''*, qui contiennent de la ponce humectée d'acide sulfurique, étant pesés avant et après l'expérience, donnent par l'augmentation de leur poids la quantité d'eau contenue dans le volume d'air sur lequel on a opéré.

De tous les autres gaz qui se trouvent dans l'air, et qui n'y sont qu'en quantité si petite qu'il est très-difficile, sinon de constater leur présence, au moins d'en déterminer la proportion, le gaz ammoniac seul offre un intérêt réel par son action sur la végétation. Une partie de l'ammoniaque que l'on trouve dans l'air serait produite, selon deux chimistes italiens, par la respiration des animaux. Les diverses analyses qui ont été faites dans ce but par plusieurs chimistes ont bien démontré sa présence; mais elles offrent des différences si énormes qu'on doit en conclure que les procédés employés étaient défectueux, ou qu'ils n'étaient pas pratiqués convenablement, ou enfin que les proportions de ce gaz varient extrêmement. En effet, les nombres trouvés sont entre eux comme, 3330; 1330; 224 : il n'est pas probable que des différences aussi énormes existent réellement. On a constaté la présence d'un hydrogène carboné, et probablement, dans certaines circonstances, d'autres gaz qui donnent une odeur plus ou moins marquée et sont la cause de certaines maladies, telles que les fièvres intermittentes, les fièvres pernicieuses, si fréquentes dans la campagne de Rome et désignées par le nom de *malaria*, sur les bords de beaucoup de fleuves de la côte d'Afrique, etc.; maladies qui prennent souvent un caractère contagieux, et qui se déclarent principalement dans les lieux marécageux. Il est probable que cette insalubrité provient en grande partie des gaz qui se produisent par suite de la décomposition des matières végétales et animales dans les eaux stagnantes.

Les produits de la décomposition de ces matières organiques communiquent à l'air une odeur putride, et sont désignés sous le nom de *miasmes*. Mais toutes les recherches entreprises jusqu'ici n'ont pu parvenir à déterminer ni leur nature ni leur quantité; on a vu seulement qu'ils sont constitués comme des corps organiques,

Digitized by Google

et que le chlore les détruit : de là, l'emploi de ce dernier corps comme désinfectant.

L'air atmosphérique est donc loin d'être un corps simple, comme le croyaient les anciens, qui en faisaient un de leurs quatre éléments. Mais les divers gaz dont il est composé ne s'y trouvent qu'à l'état de mélange, et non de combinaison; car, d'après la loi des proportions multiples, citée dans les *Généralités*, on a vu que les combinaisons s'opèrent dans des rapports simples, sans aucune fraction, et leur rapport en poids est de 23,01 d'oxygène à 76,99 de nitrogène. Gay-Lussac, d'une autre part, a fait voir que les combinaisons des gaz, par rapport à leurs volumes, se faisaient de même dans les rapports les plus simples et sans fractions; or les deux gaz sont en volumes mesurés exactement dans les rapports de 20,81 pour l'oxygène et 79,19 pour l'azote. Enfin Dulong a trouvé que le pouvoir réfringent de l'air était égal à la somme des pouvoirs réfringents des quantités de nitrogène et d'oxygène qui s'y trouvent : si les deux gaz étaient combinés, les résultats de l'observation eussent été inférieurs ou supérieurs à cette somme, comme dans toutes les autres combinaisons gazeuses.

Les rapports que nous avons indiqués entre les quantités d'oxygène, de nitrogène, d'acide carbonique, varient cependant dans quelques cas; mais ces variations ne sont que locales et momentanées, et n'influent en rien sur la composition générale de l'atmosphère.

La composition de l'air en oxygène et nitrogène, seulement mélangés, doit faire présumer que ses propriétés en seront la conséquence; aussi, lorsqu'on chauffe les corps au contact de l'air, brûlent-ils en se combinant à l'oxygène qu'il contient, mais nécessairement avec moins de vivacité que dans ce gaz pur, puisque environ les $\frac{4}{5}$ de l'air sont du nitrogène qui écartent ses molécules. Si l'air ne se renouvelait pas dans le foyer, l'oxygène étant absorbé, il ne resterait que du nitrogène, et la combustion s'arrêterait; mais, la combustion produisant de la chaleur qui dilate les gaz qui restent, ces gaz, devenus plus légers, s'élèvent, et font place à une nouvelle quantité d'air froid qui, arrivant sans cesse, entretient la combustion. Cette ascension de l'air échauffé et brûlé constitue ce que l'on nomme le tirage; plus ce tirage est fort, plus l'air se renouvelle rapidement, et dès lors plus la combustion est active. La température produite par la combustion est presque proportionnelle à la quantité de combustible brûlée dans l'unité de temps : on doit donc, pour produire les plus hautes températures, activer le courant d'air sur le

Digitized by Google

combustible, ce qui s'obtient par un tirage énergique, ou par des machines soufflantes, qui refoulent l'air violemment dans les foyers.

Tous les corps ne brûlent pas avec la même facilité : les uns brûlent à une température très-basse; le soufre, par exemple : c'est pourquoi l'on s'en sert pour la fabrication des allumettes et celle de la poudre. D'autres, au contraire, ne brûlent que difficilement et à une température très-élevée : le coke, l'anthracite surtout, sont dans ce cas, et ne brûlent bien que dans les foyers dont la température est très-élevée.

Les gaz en brûlant produisent la flamme; elle est donc le résultat de son élévation à la chaleur rouge, par suite de sa combinaison avec l'oxygène de l'air : celui-ci n'étant en contact qu'extérieurement avec le gaz combustible, la surface externe seule brûle et éclaire, la partie brûlée disparaissant, et le gaz continuant à monter le diamètre de la bulle qui s'allonge en diminuant, donne à la flamme sa forme conique. Ce cône est composé de deux parties facilement visibles : un cône intérieur, composé des gaz combustibles qui, n'ayant pas le contact de l'air, ne brûlent pas; un cône extérieur composé des mêmes gaz, qui, au contact de l'air, sont en combustion et lumineux. On désigne ces deux parties par les noms de *flamme extérieure* et *flamme intérieure* ou *bleue* : ces flammes ont des propriétés opposées, que l'on utilise dans les essais qui se font avec le chalumeau.

Le chalumeau est un petit appareil très-employé : 1° pour reconnaître, par une opération fort simple et qui demande peu de temps, la nature de beaucoup de substances minérales, surtout des minéraux proprement dits; 2° pour opérer, dans la bijouterie, les soudures des petits objets. Le chalumeau est en général composé (*fig.* 7) d'un tube légèrement conique, *a b*, qui s'emboîte à frottement ou à vis dans un petit réservoir cylindrique *c d*, destiné à condenser l'eau provenant de l'haleine; sur l'un des côtés de ce cylindre on adapte un tube conique *e f*, à l'extrémité duquel on place un petit ajutage en platine *g*, percé d'un trou d'un très-faible diamètre, qui doit varier suivant les effets que l'on veut produire.

Fig. 7.

Pour se servir de ce petit appareil, on introduit l'ouverture *a* dans la bouche, on gonfle les joues, et l'on souffle vivement sans interruption, même pendant que l'on respire l'air par le nez, ce qui semble très-difficile dans les

Digitized by Google

commencements; mais au bout de peu de temps on se familiarise aisément avec ce jeu des muscles des joues. On dirige la partie *e f*, presque perpendiculairement à la mèche de la lampe, de manière que l'ajutage *g* soit à environ 1 millimètre au-dessus de la mèche; on le fait pénétrer à peine dans la flamme, et l'on souffle : il se produit alors une nouvelle direction dans la flamme, que l'on appelle alors *dard*, et qui, alimentée par le souffle, donne une température très-élevée, surtout à l'aide de la flamme bleue, mais qui n'est cependant pas suffisante pour fondre les corps les plus réfractaires : on ne peut obtenir ce dernier résultat qu'en adaptant la partie *e f g* du chalumeau à la douille même d'un robinet dont est garnie une vessie pleine d'oxygène; on presse la vessie, que l'on place sous l'un des bras, et l'on dirige le chalumeau sur la flamme de la lampe. On peut aussi disposer la vessie dans une boîte; on pose par-dessus une planche que l'on charge de poids : la pression, de quelque manière qu'elle soit exercée, fait sortir le gaz dès qu'on ouvre le robinet *r* (*fig.* 8). On obtient ainsi une température si élevée, surtout avec la flamme d'une lampe à alcool, que non-seulement on peut y fondre facilement le platine, mais même le cristal de roche.

Fig. 8.

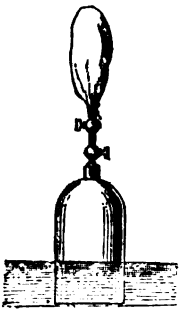


Fig. 9.

Lorsqu'on veut introduire un gaz dans une vessie, on commence par le faire passer dans une cloche de verre, munie d'une douille en cuivre à robinet (*fig.* 9) après lequel on peut visser celui de la vessie. On commence par expulser le plus possible l'air qui s'y trouve, en la pressant, après l'avoir fait tremper quelque temps dans l'eau, afin de la rendre souple; puis on aspire le peu d'air qui y reste, ayant soin de fermer son robinet dès que l'on cesse d'aspirer; on la visse alors sur la monture de la cloche, on ouvre les deux robinets, et, faisant enfoncer graduellement la cloche dans l'eau, le gaz comprimé passe dans la vessie dont on ferme le robinet, ainsi que celui de la cloche quand elle est assez remplie.

La flamme n'étant que le résultat de la haute température produite par la combustion des gaz ou des vapeurs combustibles, si on vient à la refroidir, elle s'éteint : c'est ce phénomène qui se produit lorsqu'on souffle sur la flamme d'une bougie; ce n'est pas l'agitation produite par le souffle, mais le froid qui en résulte, qui

Digitized by Google

l'éteint. Les métaux, qui sont les meilleurs conducteurs de la chaleur, offrent ainsi le moyen d'empêcher l'inflammation de se propager. En effet, si l'on prend une toile métallique et qu'on l'abaisse sur une flamme, elle est subitement éteinte au-dessus ; cependant les matières inflammables s'y trouvent toujours, mais, refroidies en se tamisant à travers la toile, l'inflammation cesse. Si l'on approche une allumette enflammée du point où cette flamme a disparu, elle reparait immédiatement, ce qui prouve clairement que ses éléments s'y trouvaient toujours. Si, au lieu d'abaisser la toile sur cette flamme, on voulait la passer à travers comme pour la couper, l'inflammation ne cesserait pas, la partie déjà refroidie étant rallumée par celle qui n'est pas refroidie : la flamme ne peut donc se propager à travers les toiles métalliques.

Davy fit en Angleterre une belle application de cette propriété des toiles métalliques en construisant une lampe pour les ouvriers qui travaillent dans les mines de houille, et qui sont sans cesse exposés aux explosions résultant de l'inflammation du mélange détonnant qui s'y produit fréquemment. Cette lampe de sûreté, c'est ainsi qu'on la nomme, est composée d'un réservoir cylindrique dont le diamètre est plus grand que la hauteur : c'est la lampe; elle renferme une quantité d'huile suffisante pour alimenter la flamme pendant toute la durée du travail de l'ouvrier ; un petit crochet métallique mobile lui sert à moucher sa mèche et à la hausser ou l'abaisser au besoin, sans qu'il y ait besoin de l'ouvrir. Ce réservoir est surmonté d'un cylindre en toile métallique, et la partie supérieure est enveloppée d'une garniture en cuivre, destinée à prévenir un échauffement trop considérable, qui détruirait, dans cette partie, l'efficacité de la toile. L'ensemble de la lampe est environné d'un encadrement en fort fil de fer, et à la partie supérieure se trouve une plaque de tôle assez large pour préserver la flamme de l'eau qui pourrait tomber dessus et l'éteindre ; un anneau disposé en dessus donne le moyen de la suspendre.

Lorsqu'on place cette lampe dans un mélange détonant, il pénètre dans la lampe et y fait explosion ; mais l'effet ne se propage pas au dehors. Elle serait donc d'un effet certain sans l'imprudence des ouvriers qui, en inclinant leurs lampes, allument leurs pipes, et détruisent ainsi l'effet des précautions que l'on prend dans leur intérêt. Il leur est cependant défendu de fumer dans les galeries d'exploitation ; malheureusement ils n'ont point égard à cette défense : comme ils sont payés à la tâche, que la disposition de cette lampe donne

Digitized by Google

peu de lumière, et qu'ils ne font pas autant d'ouvrage qu'ils le pourraient s'ils y voyaient plus clair, ils donnent un coup de pic, c'est le nom de l'outil dont ils se servent, dans la toile métallique, afin d'avoir plus de lumière : il est tout simple alors que ce ne soit plus une lampe de sûreté.

Celle qui sert dans la plus grande partie des houillères de Belgique est une heureuse modification de la lampe de Davy. Au-dessus du reservoir d'huile ou de la lampe elle-même, se trouve un cylindre de cristal épais *b*, et éprouvé de manière à résister sûrement à l'explosion pouvant se produire à l'intérieur (*fig.* 10); le cylindre a la même hauteur que le réservoir; la toile métallique *e* ne commence qu'au-dessus; il est maintenu par un encadrement de huit fils de fer : mais, comme par cette disposition l'air ne se renouvellerait pas près de la mèche, et que la flamme s'éteindrait, on a obvié à cet inconvénient en disposant au-dessus de la mèche une sorte de cheminée conique *d*, par laquelle montent les gaz de la combustion. Il y a ainsi un tirage assez fort. Les gaz brûlés sortent par la partie supérieure de la toile métallique; par suite, l'air pénétrant par la partie inférieure de cette toile pour remplacer celui qui est sorti descend naturellement autour de la mèche et entretient la combustion.

Fig. 10.

Au moyen de cet ensemble, les ouvriers ont assez de lumière pour travailler, et n'ont plus intérêt à crever la toile métallique; en outre, ils ne peuvent plus allumer leurs pipes, toutes ces lampes étant disposées de manière à ce que les ouvriers ne puissent les ouvrir.

L'intensité de la lumière d'une flamme ne dépend pas de sa température; car la flamme résultant de la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions convenables pour produire de l'eau, donne la plus forte chaleur qui puisse provenir de la combustion, et cependant elle éclaire à peine : celle que donne la combustion de l'hydrogène par l'air n'éclaire pas davantage. Mais, si l'on projette cette dernière flamme, à peine visible, sur un corps solide qui ne puisse y fondre, on produit une vive lumière : c'est qu'alors au milieu de la flamme se trouve un corps solide qui, prenant sa haute température, est d'un blanc éclatant.

Il faut donc, pour qu'une flamme soit éclairante, qu'elle renferme dans son intérieur des corps solides qui, arrivant au rouge blanc, lui donnent ce pouvoir. Quand l'huile, la cire, etc., brûlent, ces

Digitized by Google

combinaisons d'hydrogène et de carbone abandonnent, pendant le commencement de leur combustion, une partie de leur carbone à l'état solide : c'est ce carbone qui les rend susceptibles de donner une lumière vive. Il ne faut pas cependant que l'excès de ce corps soit trop considérable, parce qu'alors il se produirait une grande quantité de noir de fumée, l'hydrogène brûlant toujours de préférence. Le noir de fumée doit aussi se produire dans la combustion d'une matière, même convenable dans les conditions ordinaires, quand l'air n'arrive pas en quantité suffisante pour brûler tout ce qui est combustible.

Il est donc nécessaire, dans toute combustion, de proportionner, dans un foyer quelconque, le volume d'air à intervenir à la quantité de combustible que l'on doit brûler dans un temps donné. Cette partie si importante de la combustion devra être traitée avec tous les détails convenables à l'histoire du carbone, qui seul peut être considéré comme combustible usuel, tant pour les usages domestiques que pour tous ceux de l'industrie.

Une petite partie de l'oxygène de l'air est habituellement dans cet état isomérique que l'on désigne par le nom d'*ozone :* il n'en peut être autrement, puisque l'éclair, qui n'est qu'une puissante étincelle électrique, donne lieu à cette modification; mais nécessairement la quantité qui est ainsi transformée ne peut être que peu considérable. On a cru observer en Allemagne que, pendant que le choléra sévissait dans différentes localités, on ne trouvait pas trace d'oxygène ozoné dans l'air : il serait important de vérifier l'exactitude de ces observations.

EAU, HO = 9, ou 112,50. 1 litre pèse 0gr,08938.

L'eau est un protoxyde d'hydrogène; elle était considérée comme l'un des quatre éléments par les anciens, et cette opinion s'était maintenue jusqu'en 1780 environ, époque à laquelle Priestley e Cavendish constatèrent, ce que Watt avait peut-être démontré avant eux, que lorsque l'hydrogène brûle dans l'air (ou l'oxygène) il se forme de l'eau. Quelques années après, Lavoisier démontra par l'analyse que l'eau est un oxyde d'hydrogène. De cette découverte de la nature de l'eau et de celle de sa composition date la nouvelle théorie chimique, et, pour ainsi dire, l'avénement de cette partie des connaissances humaines comme science réelle, dont tous les phéno-

Digitized by Google

mènes peuvent être expliqués et presque toujours prévus. Jusque-là les savants qui s'en occupaient entassaient des faits nombreux, souvent fort importants, mais qu'aucun lien logique ne pouvait relier ensemble, et qui n'étaient jamais que le résultat d'un heureux hasard.

L'eau se trouve sous les trois états, solide, liquide et gazeux : à la température ordinaire, elle est toujours liquide; lorsque la température s'abaisse convenablement elle se solidifie; si, au contraire, on l'élève assez, elle passe à l'état de vapeur, en produisant ce que l'on nomme *l'ébullition*.

Eau solide ou glace. L'eau en passant à l'état solide cristallise régulièrement. En examinant à la loupe des flocons de neige, on voit facilement qu'ils sont formés de groupes d'espèces de rosaces composées de petits prismes à six pans plus ou moins déliés, qui se disposent sous des angles de 60 et 120 degrés, de diverses manières, autour d'une partie centrale qui est une petite table hexagonale. Ces formes ne sont plus visibles lorsque l'eau est solidifiée en masse; dans ce cas, elle est amorphe. La glace a une densité plus faible que celle de l'eau; car à + 4 degrés, c'est-à-dire à 4 degrés au-dessus du zéro du thermomètre centigrade, l'eau pesant 1,000, la glace ne pèse que de 0,916 à 0, 918. Elle augmente donc sensiblement de volume. C'est par cette raison que l'eau renfermée dans des carafes, des cruches, etc., les fait casser quand elle gèle, et que celle qui pénètre dans certaines pierres les fend dans les mêmes circonstances. Cette action de l'eau sur les pierres lorsqu'elle se solidifie est une des causes de la désagrégation des roches et de la production des terrains d'alluvion. Les pierres qui sont sujettes à absorber l'eau, et par suite à se fendre par la gelée, sont nommés *pierres gélives*, et l'on doit éviter de les employer aux constructions qui peuvent être soumises à l'influence du froid.

La force d'expansion de l'eau qui se change en glace est telle que, si l'on en remplit une bombe, un canon de fusil, qu'on les ferme hermétiquement, et qu'on les expose à un froid assez considérable pour obtenir la congélation, le canon et la bombe également crèvent.

Il n'est donc pas étonnant que l'eau renfermée dans les vaisseaux et les cellules des végétaux produise le même effet, et que ces organes soient détruits; il faut cependant, pour beaucoup d'entre eux, que la température s'abaisse sensiblement au-dessous de 0. Ce fait s'explique par une observation de M. Despretz, d'où il résulte que,

Digitized by Google

dans les tubes capillaires, la congélation a lieu seulement par un froid plus considérable.

Lorsque l'eau contient des corps étrangers en dissolution, des oxydes, des acides, des sels, de l'alcool, etc., la température nécessaire pour la solidifier peut être beaucoup plus basse, et quelquefois même il est très-difficile, sinon impossible d'y parvenir.

La formation de la glace au moyen de l'eau pure a lieu, dans les circonstances ordinaires, à la température de 0°; cependant Gay-Lussac a observé le premier que, si l'eau était maintenue à l'abri de toute agitation, le thermomètre pouvait descendre jusqu'à —12°, c'est-à-dire à 12 degrés au-dessous du 0, sans qu'elle se solidifiât; mais le moindre ébranlement la faisait solidifier en masse, et le thermomètre remontait subitement à 0°. L'eau, en passant brusquement à l'état solide, abandonne la chaleur latente qui la maintient liquide. La température de la formation de la glace ne peut donc pas être considérée comme constante; mais celle qui résulte de son passage de l'état solide à l'état liquide est au contraire invariable : c'est pourquoi on a pris cette température pour marquer l'un des points fixes du thermomètre, qui, en France et dans la plupart des autres contrées, est le 0 de cet instrument.

La quantité de chaleur nécessaire pour fondre la glace est considérable; car il faut, pour transformer 1 kilogramme de glace à 0°, en eau aussi à 0°, autant de chaleur que pour élever 1 kilogramme d'eau liquide de 0° à + 75°. Toute la chaleur que la glace absorbe pour se liquéfier disparaît en apparence : c'est pourquoi on dit qu'elle est latente.

La glace offre souvent une transparence parfaite; aussi en Sibérie, pendant l'hiver, les habitants de quelques localités à Iakutsk, etc., s'en servent-ils pour boucher leurs fenêtres sans se priver de jour (Voyage de Gmelin, de Lille et Müller en Sibérie). On coupe de la glace bien nette en morceaux exactement de la grandeur des ouvertures ou des fenêtres; on les y applique par dehors, comme on fait ailleurs pour les doubles châssis vitrés. Pour les faire tenir, il suffit d'y verser de l'eau; celle-ci, en se gelant, les attache fortement aux ouvertures, qui sont ainsi fermées si hermétiquement que non-seulement les habitants ne ressentent pas le froid, mais que les boissons même ne gèlent pas dans les caves, malgré l'excessive rigueur de la température. La glace est un très-mauvais conducteur de la chaleur, et contribue encore, par cette propriété, à garantir l'intérieur des habitations, sans diminuer sensiblement la lumière.

Digitized by Google

Quoique incolore en général, surtout en couche peu épaisse, elle paraît souvent colorée lorsqu'elle est en masse, comme dans les glaciers, où elle affecte quelquefois une teinte bleue.

Eau à l'état liquide. — L'eau à l'état de pureté est incolore, insipide, inodore ; en masse, elle présente souvent une teinte verte, quelquefois bleue : de là le nom de *mer d'azur*. Jamais dans la nature on ne la trouve à l'état de pureté absolue ; souvent même elle est sensiblement chargée de corps étrangers. L'eau des mers, de certains lacs, de beaucoup de sources que l'on nomme *salines*, sont dans ce cas. Dans quelques terrains cependant, on rencontre de l'eau qui peut presque être considérée comme pure : elle provient ordinairement, dans ce cas, des fontes de neiges qui n'ont coulé qu'à la surface de roches primitives non désagrégées.

Nous avons vu dans les *Généralités* que les densités des corps solides et liquides étaient comparées à celle de l'eau ; mais pour point de départ on ne peut prendre l'eau à une température arbitraire. L'eau, comme tous les autres corps, se dilate, c'est-à-dire augmente de volume par la chaleur, et au contraire se contracte par le froid ; mais, par exception, elle présente une anomalie. Si on refroidit de l'eau, elle commence par se contracter ; arrivée à la température de + 4°, si l'on continue à la refroidir, on voit au contraire son volume augmenter jusqu'à 0°, température à laquelle nous avons vu qu'elle se solidifiait. Or nous savons que la glace est plus légère que l'eau, et qu'ainsi elle offre un volume plus grand que celui qu'elle avait à l'état liquide. On pense que l'augmentation de volume résultant d'un refroidissement au-dessous de + 4° tient à ce que les molécules de l'eau s'écartent déjà pour se disposer à cristalliser. Il y a donc un degré de température auquel l'eau a son minimum de volume, et en même temps son maximum de densité ; comme ce point est invariable, c'est la densité de l'eau à ce maximum qui sert de terme de comparaison, et c'est par la même raison qu'on l'a choisie à cette température pour déterminer le poids d'un centimètre cube de ce liquide, dont on a fait le gramme. M. Despretz a trouvé que l'eau communiquait un maximum de densité aux liquides qui en contenaient, et, de plus, que l'eau à 0° avait la même densité qu'à + 8°. Il peut arriver souvent dans l'industrie qu'il soit utile de savoir quel est le volume de l'eau à une température donnée et sa densité correspondante ; c'est pourquoi nous mettons ici la table calculée par Hallstrom, la densité étant 1 + 4° :

Digitized by Google

TABLE DES DENSITÉS DE L'EAU ET DES VOLUMES AUX DIVERSES DENSITÉS, PAR HALLSTRÖM.

En la supposant = 1 à 4°, 1 c.			En la supposant = 1 à 0° c.		
Températures.	Pesanteurs spécifiques.	Volumes.	Températures.	Pesanteurs spécifiques.	Volumes.
0	0,9998918	1,0001082	0	1,0	1,0
1	0,9999382	1,0000617	1	1,0000466	0,9999536
2	0,9999717	1,0000281	2	1,0000799	0,9999202
3	0,9999620	1,0000078	3	1,0001004	0,9998996
4	0,9999995	1,0000002	4	1,0001082	0,9998918
5	0,9999950	1,0000050	5	1,0001032	0,9998968
6	0,9999772	1,0000226	6	1,0000856	0,9999144
7	0,9999472	1,0000527	7	1,0000555	0,9999445
8	0,9999044	1,0000954	8	1,0000129	0,9999872
9	0,9995497	1,0001501	9	0,9999579	1,0000421
10	0,9997825	1,0002200	10	0,9998906	1,0001094
11	0,9997030	1,0002970	11	0,9998112	1,0001888
12	0,9996117	1,0003866	12	0,9997196	1,0002804
13	0,9995080	1,0004924	13	0,9996160	1,0003841
14	0,9993922	1,0006081	14	0,9995005	1,0004997
15	0,9992647	1,0007357	15	0,9993731	1,0006273
16	0,9991260	1,0008747	16	0,9992340	1,0007666
17	0,9989752	1,0010259	17	0.9990832	1,0009176
18	0,9988125	1,0011888	18	0,9989207	1,0010805
19	0,9986387	1,0013631	19	0,9987468	1,0012548
20	0,9984534	1,0015490	20	0,9985615	1,0014406
21	0,9982570	1,0017560	21	0,9983648	1,0016379
22	0,9980489	1;0019549	22	0,9981569	1,0018465
23	0;9978300	1,0021746	23	0,9979379	1,0020664
24	0,9976000	1,6024058	24	0,9977077	1,0022976
25	0,9973587	1,0026483	25	0,9974666	1,0025398
26	0,9971070	1,0029016	26	0,9972146	1,0027932
27	0,9968439	1,0031662	27	0,9969518	1,0030575
28	0,9965704	1,0034414	28	0,9966783	1,0033328
29	0,9962864	1,0037274	29	0,9963941	1,0036189
30	0,9959917	1,0040245	30	0,9960993	1,0039160

La chaleur spécifique de l'eau pure sert aussi de terme de comparaison pour celle de tous les autres corps; elle conduit mal la chaleur, et, quand elle est d'une pureté parfaite, elle ne conduit pas du tout l'électricité. Elle transmet le son : on en devait conclure qu'elle était élastique, c'est-à-dire susceptible de se comprimer par une augmentation de pression, et de se dilater, au contraire, quand on la diminuait. Perkin le premier démontra sa compressibilité : Oërstedt

Digitized by Google

modifia son appareil pour éviter les erreurs provenant de la compressibilité du verre ; ces diverses expériences ont démontré qu'elle ne diminuait que de 48 millionièmes de son volume initial par chaque atmosphère de pression, et MM. Colladon et Sturm disent que ce coefficient est constant jusqu'à 16 atmosphères. Ces expériences doivent être faites avec de l'eau privée d'air, celui-ci nuisant à sa contraction.

L'eau a la propriété de dissoudre beaucoup de corps solides, ou liquides, ou gazeux. Les solubilités des divers corps varient considérablement ; en général elle augmente avec la température pour les corps solides, quoiqu'il y ait quelques exceptions ; elle diminue au contraire pour les gaz, quand la température s'élève. Ces dissolutions se font avec ou sans combinaison ; quand un gaz est dissous sans qu'il se combine, on peut le séparer de l'eau par l'ébullition ; et si l'on expose la dissolution à une température capable de la congeler, le gaz dissous se sépare : c'est pourquoi dans la glace on voit des bulles d'air, l'eau en contenant toujours en dissolution. L'oxygène et l'azote étant un peu solubles, c'est cet air dissous dans l'eau qui entretient la respiration des poissons, dont quelques-uns ne viennent jamais respirer directement à la surface. Cet air est plus riche en oxygène que celui de l'atmosphère : l'eau en contient environ 5 pour 100 de son volume ; et cet air renferme moyennement 32 centièmes d'oxygène, tandis que l'atmosphère n'en contient pas tout à fait 21, ainsi que nous l'avons vu. L'eau contient toujours en outre de l'acide carbonique : des expériences récentes, dues à M. Peligot, lui ont démontré que l'eau des rivières contient moyennement 25 centimètres cubes de gaz acide carbonique par litre : l'eau de mer en renferme des quantités qui croissent proportionnellement à la profondeur où elle est prise. C'est cet acide carbonique qui y tient en dissolution les carbonates terreux et métalliques que l'on y trouve.

Les eaux stagnantes dans lesquelles pourrissent des débris de végétaux ne contiennent que du nitrogène ; les poissons n'y peuvent vivre.

Eau à l'état de vapeur. — Lorsque de l'eau est exposée à l'air, on la voit diminuer peu à peu et disparaître enfin ; elle est passée entièrement à l'état de vapeur dans l'air, qui en est toujours plus ou moins chargé : c'est ce que l'on nomme *évaporation spontanée.* Cette évaporation ne se fait pas avec la même rapidité dans toutes les circonstances. Plus la température de l'air est élevée, et surtout plus promptement l'air est renouvelé à la surface du liquide, plus rapi-

Digitized by Google

dement aussi l'évaporation se produit. Dans un gaz quelconque, à une même température, un même volume de ce gaz ou d'air prend la même quantité de vapeur d'eau, la pression étant la même. Ce n'est donc pas par suite d'une affinité particulière de l'air pour l'eau que cette dernière s'y dissout, mais bien parce que l'eau en vapeur peut et doit être considérée comme un gaz. La différence entre les quantités de vapeur qui s'y trouvent aux diverses températures ne tient qu'à ce que tout liquide pouvant se transformer en vapeur par un phénomène que l'on nomme *ébullition*, à des températures diverses, plus la température à laquelle elle peut se produire est basse, plus ce corps a de tendance à se vaporiser; aussi dit-on que les vapeurs des divers corps ont telles ou telles *tensions* à une même température et à une même pression. La conséquence forcée de ce phénomène est que, plus la température d'un liquide se rapprochera de celle de son ébullition, plus sa vapeur aura de tension, ce qui veut dire : plus il aura de tendance à se vaporiser. Même à des températures inférieures à 0°, l'évaporation de l'eau a lieu; si l'on met une lame de glace dans une assiette, et qu'on l'expose à l'air par un temps sec et froid, on voit la glace diminuer par degré et disparaître complétement.

Nous avons dit que pour comparer les tensions des vapeurs des divers corps il fallait la même température, et de plus la même pression. En effet, la tension de la vapeur d'un liquide augmente quand la pression à laquelle il est soumis diminue, et elle diminue à mesure que la pression augmente : dans le premier cas, la température à laquelle l'ébullition a lieu s'abaisse; dans le second, elle s'élève. Aussi faut-il, lorsqu'on fait des observations sur les vapeurs, avoir soin de remarquer la hauteur du baromètre au moment de l'expérience, pour connaître la valeur de la pression de l'air.

On sait que plus on s'élève dans l'atmosphère, plus la pression diminue, puisque la colonne d'air que l'on a au-dessus de soi est moins grande. Dès lors, à mesure que l'on s'élève, la température de l'ébullition s'abaisse, au point que, par exemple, à l'hospice du mont Saint-Bernard, la température de l'eau bouillante n'est plus assez élevée pour faire durcir les œufs, c'est-à-dire coaguler l'albumine. On pourrait donc, et on l'a proposé, calculer les hauteurs des montagnes par la température de l'ébullition de l'eau, qui pour une même pression a toujours lieu à une température constante; c'est pourquoi on l'a prise pour second point fixe du thermomètre.

A la pression ordinaire, c'est-à-dire lorsque le baromètre est à

Digitized by Google

76 centimètres, le point d'ébullition fait le centième degré du thermomètre centigrade, le quatre-vingtième de celui de Réaumur.

Lorsque l'ébullition est commencée, le thermomètre ne varie plus pendant qu'elle dure, si toutefois l'eau est pure; toute la chaleur qu'elle absorbe est employée à la faire changer d'état, et devient alors latente comme pendant la fusion de la glace. L'eau, pour passer de l'état liquide à l'état de vapeur, absorbe ainsi une quantité de chaleur telle, qu'il en faut autant pour faire passer un kilogramme d'eau à 100°, à l'état de vapeur, à la même température, que pour faire passer $5\frac{1}{2}$ kilogrammes d'eau de 0° à + 100°.

C'est pourquoi, dans l'industrie, on emploie cette vapeur pour porter à l'ébullition des liquides que l'on ne peut placer que dans des vases de bois, soit en y faisant passer directement la vapeur, soit en la faisant circuler dans des serpentins ou des doubles fonds, lorsqu'il faut éviter d'augmenter la quantité d'eau, ce qui résulterait de la condensation de la vapeur sans cette disposition. La constance de la température d'un liquide quelconque pendant son ébullition est la preuve la plus certaine de sa pureté.

La vapeur d'eau a une densité de 0,6235 selon Gay-Lussac, et de 0,622 selon M. Regnault.

Dans beaucoup de circonstances il est nécessaire de connaître quelle est la tension de la vapeur d'eau aux diverses températures, pour calculer en quelle quantité elle se trouve mêlée aux gaz.

Lorsqu'on mesure un gaz en volume, il faut en effet, pour calculer le poids réel de ce volume, le ramener, 1° au volume 0° d'où l'on est parti pour connaître le poids d'un décimètre cube d'air; le ramener, par la même raison, au volume qu'il aurait à la pression moyenne de $0^m,76$, et enfin connaître la tension de la vapeur d'eau, ou la force élastique à la température de l'observation, pour connaître le volume qu'elle occupe dans le gaz, et l'en retrancher : l'air ayant été prisé à 0° à la pression de $0^m,76$, et sec, pour prendre son poids pour terme de comparaison. Cet ensemble de corrections s'obtient au moyen de la formule $V' = \frac{V(H-f)(1+at')}{(H'-f')(1+at.)}$

V′ est le volume corrigé, V le volume observé, (H) = $0^m,76$, (H′) la pression pendant l'expérience, (at) le coefficient de dilatation pour 1° centigrade, qui est de 0,00374, (t) la température de l'observation, (t′) la température à laquelle on veut ramener le gaz, c'est-à-dire (0°) en général, f la tension pendant l'observation, f′ la tension à la température à laquelle on le ramène.

Digitized by Google

TABLE DES TENSIONS AUX DIVERSES TEMPÉRATURES.

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
— 20	1,333	21	18,317	92	158,96
— 19	1,429	22	19,417	63	166,56
— 18	1,531	23	20,577	64	174,47
— 17	1,638	24	21,805	65	182,71
— 16	1,755	25	23,090	66	191.27
— 15	1,879	26	24,452	67	200,18
— 14	2,011	27	25,881	68	209,44
— 13	2,155	28	26,390	69	219,06
— 12	2,302	29	29,045	70	238,07
— 11	2,461	30	30,643	71	239,45
— 10	2,631	31	32,410	72	250,23
— 9	2,812	32	34,261	73	261,43
— 8	3,005	33	36,188	74	273,03
— 7	3,210	34	38,254	75	285,07
— 6	3,438	35	40,404	76	297,57
— 5	3,660	36	42,743	77	310,49
— 4	3,907	37	45,038	78	323,89
— 3	4,170	38	47,579	79	337,76
— 2	4,448	39	50,147	80	352,08
— 1	4,745	40	52,998	81	367,00
0	5,059	41	55,772	82	382,38
1	5,393	45	58,792	83	398,28
2	5,748	43	61,958	84	414,73
3	6,123	44	65,627	85	431,71
4	6,523	45	69,751	86	449,26
5	6,947	46	72,393	87	467,38
6	7,396	47	76,205	88	486,09
7	7,371	48	80,195	89	506,38
8	8,375	49	84,370	90	525,28
9	8,909	50	88,742	91	545,80
10	9,475	51	93,301	92	566,95
11	10,074	52	98,075	93	588,74
12	10,707	53	103;06	94	611,18
13	11,378	54	108,27	95	634,27
14	12,087	55	113,71	96	658,05
15	12,837	56	119,39	97	682,59
16	13,630	57	125,31	98	707,63
17	14,468	58	131,50	99	733,46
18	15,323	59	137,94	100	760,00
19	16,288	60	144,66		
20	17,314	61	151,70		

La température de l'ébullition s'élevant en même temps que la pression augmente, et la connaissance du rapport qui existe entre es deux étant toujours utile et souvent nécessaire à connaître,

Digitized by Google

Dulong fut chargé par l'État de faire des recherches précises à ce sujet. Voici la table qui est résultée de ses observations :

TABLE DES TEMPÉRATURES AUX DIFFÉRENTES PRESSIONS.

ÉLASTICITÉ DES VAPEURS exprimée en atmosphères.	ÉLASTICITÉ DES VAPEURS comparée avec une colonne de mercure en mètres.	TEMPÉRATURE correspondante de la vapeur.	PRESSION sur un centimètre carré en kilogramm.
1,0	0m,76	100°89	1k,033
1,5	1 ,14	112 ,2	1 ,549
2	1 ,52	121 ,4	2 ,066
2,5	1 ,90	128 ,8	2 ,582
3	2 ,28	135 ,1	3 ,099
3,5	2 ,66	140 ,6	3 ,615
4	3 ,04	145 ,4	4 ,132
4,5	3 ,42	149 ,06	4 ,648
5	3 ,80	153 ,03	5 ,165
5,5	4 ,18	156 ,8	5 ,681
6	4 ,56	160 ,2	6 ,198
6,5	4 ,94	163 ,48	6 ,714
7	5 ,32	166 ,5	7 ,231
7,6	5 ,70	169 ,37	7 ,747
8	6 ,08	172 ,1	8 ,264
9	6 ,84	177 ,1	9 ,297
10	7 ,70	181 ,6	10 ,330
11	7 ,36	186 ,03	11 ,363
12	9 ,12	190	12 ,396
13	9 ,88	193 ,7	13 ,429
14	10 ,64	197 ,19	14 ,462
15	11 ,40	200 ,48	15 ,495
16	12 ,16	203 ,6	16 ,528
17	12 ,92	207 ,57	17 ,561
18	13 ,68	209 ,4	18 ,494
19	14 ,44	212 ,1	18 ,627
20	15 ,20	214 ,7	20 ,660
21	15 ,96	217 ,2	21 ,693
22	16 ,72	219 ,6	22 ,726
23	17 ,48	221 ,9	23 ,759
24	18 ,24	224 ,2	24 ,792
25	19 ,00	226 ,3	25 ,825
30	22 ,80	236 ,2	30 ,990
35	26 ,60	244 ,85	36 ,155
40	30 ,40	252 ,55	41 ,320
45	34 ,20	269 ,52	46 ,485
50	38 ,00	265 ,89	51 ,650

Digitized by Google

Nous venons de voir que la constance de la température de l'ébullition d'un liquide dépend de sa pureté : c'est qu'en effet, lorsqu'il contient des corps étrangers en dissolution, le terme de l'ébullition se trouve retardé en raison de l'affinité plus ou moins grande du corps dissous pour le liquide dissolvant; lorsque l'eau bouillante est saturée de certains sels, c'est-à-dire lorsqu'elle tient en dissolution tout ce qu'elle en peut prendre, la température se trouve élevée plus ou moins : ainsi l'eau saturée de chlorure de sodium, ou sel marin, bout à + 109°; si c'est du nitrate de potasse, à + 115°½, etc. On emploie des dissolutions salines dans les laboratoires pour faire des bains-marie qui servent à évaporer des liqueurs contenant des substances qui pourraient être altérées et même détruites si on les chauffait à feu nu, et qui cependant exigent une température plus haute que celle du bain-marie à l'eau seule.

L'eau, en passant de l'état liquide à l'état de vapeur, occupe sensiblement un volume 1700 fois plus grand. On comprend, d'après cela, comment l'application en est faite dans les machines à vapeur pour imprimer le mouvement au piston qui le communique à tout le système de l'appareil.

Quoique l'eau entre en ébullition à la température de + 100°, si on en projette une petite quantité dans un creuset de platine chauffé au rouge, c'est-à-dire à plus de 500 degrés, l'eau ne se réduit pas en vapeur sensible; elle prend la forme sphérique, et ne s'évapore qu'avec une grande lenteur. Si on retire le creuset du feu, lorsque le refroidissement est arrivé au point où le métal peut se mouiller, la petite sphère s'aplatit, et se transforme immédiatement en vapeur. Ce singulier phénomène était connu depuis longtemps des ouvriers verriers, qui avaient remarqué que, s'ils jetaient de l'eau sur le verre fondu dans le creuset, elle se divisait en petites sphères qui se promenaient à sa surface et ne s'évaporaient que lentement. On pense que beaucoup d'explosions de chaudières à vapeurs peuvent être produites par un effet de cet ordre. Tous les corps fusibles et volatils, comme tous les liquides, sont susceptibles de produire les mêmes effets; la température doit être d'autant plus haute que l'ébullition du corps sur lequel on veut agir se produit à une chaleur plus élevée. On a appelé cette disposition spéciale *état sphéroïdal;* nous aurons à constater des résultats très-curieux de ce phénomène.

L'eau à l'état de pureté est une combinaison d'hydrogène et d'oxygène; sa composition a été déterminée par l'analyse et la synthèse : c'est cette dernière méthode qui a montré d'abord de quels corps

Digitized by Google

elle était formée. En effet, si l'on enflamme à l'air un jet de gaz hydrogène sec, et qu'au-dessus de sa flamme on mette une cloche de verre parfaitement sèche, on voit bientôt ses parois se couvrir de gouttelettes d'un liquide incolore, qui se réunissent et qu'on peut recevoir dans une soucoupe ou un verre : ce liquide présente tous les caractères de l'eau. Pour faire l'expérience, on dispose un flacon tubulé *a* (*fig.* 11), muni d'un tube à entonnoir *b*, au col du flacon, pour verser l'acide sulfurique dans l'eau qui recouvre du zinc ; à la tubulure on adapte un tube à angle droit *c*, qui aboutit d'autre part, en *d*, à un tube d'environ 2 centimètres de diamètre et de 2 décimètres de long, *d c*, rempli de fragments de chlorure de calcium fondu, qui a la propriété d'absorber l'humidité, et si facilement qu'exposé à l'air, il se liquéfie en s'emparant de l'eau atmosphérique : c'est un corps déliquescent; l'hydrogène, en traversant ce tube, abandonne à ce sel toute l'humidité qu'il contient. L'hydrogène desséché sort par le tube *f g*, adapté en *e*; ce tube, coudé en angle droit, est effilé en *g*. Lorsque l'air a été entièrement expulsé du flacon *a*, ce dont on s'assure en tenant une petite éprouvette au-dessus de l'ouverture *g*, et en enflammant le gaz qui s'y est rendu et doit s'enflammer sans détonation, on allume le gaz qui sort du tube, et l'on tient la cloche au-dessus.

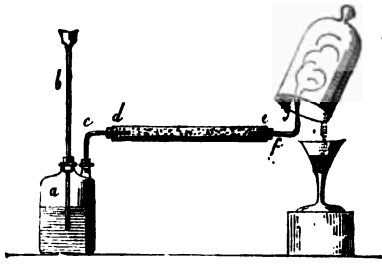


Fig. 11.

Cette expérience indique bien la nature des éléments de l'eau, mais non le rapport dans lequel ils sont unis.

Lorsqu'on plonge dans l'eau les deux pôles d'une pile, on voit des bulles de gaz se dégager de chacune de leurs extrémités, l'eau étant décomposée par le courant électrique. Mais, comme l'eau pure, ainsi que nous l'avons dit, est un mauvais conducteur de l'électricité, on la rend conductrice par l'addition de quelques gouttes d'un acide; sans quoi l'action ne se produirait pas. On dispose l'appareil de manière à pouvoir placer au-dessus de chacun des fils de platine, qui forment les pôles, des tubes gradués dans chacun desquels les gaz qui se dégagent viennent se rendre (*fig.* 12). Lorsqu'on termine l'expérience, si l'on supprime le courant électrique, on remarque que les quantités de gaz sont très-dif-

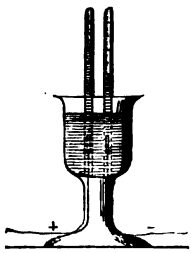


Fig. 12.

Digitized by Google

férentes; en mesurant leurs volumes respectifs, on trouve que le volume de l'un est exactement le double de l'autre et s'est rendu au pôle négatif : c'est de l'hydrogène pur; l'autre, est de l'oxygène également pur, qui se rend au pôle positif. Cette expérience montre ainsi que l'eau se décompose en 2 volumes de gaz hydrogène et 1 volume de gaz oxygène.

Afin de vérifier ce résultat analytique, on fait un mélange de 2 volumes de gaz hydrogène et de 2 volumes de gaz oxygène dans un eudiomètre(*fig.* 13) : c'est un tube de verre d'au moins 6 millimètres d'épaisseur; une tige métallique traverse son extrémité fermée par une douille; elle est terminée aux deux extrémités par des boutons *a* et *b* : cette tige est en cuivre, si l'appareil doit servir sur l'eau, et en fer ou en platine, s'il sert sur le mercure. Un fil tourné en spirale *c*, et de même métal que la tige *a b*, entre à frottement dans le tube; il est terminé par un bouton à la partie supérieure, et est en communication avec le sol par son extrémité inférieure qui plonge dans le liquide : on enfonce cette spirale assez avant pour qu'il n'y ait qu'une distance de 2 ou 3 millimètres entre le bouton intérieur de la tige et celui de la spirale; on touche le bouton extérieur avec le plateau d'un électrophore, et l'étincelle électrique, passant entre les deux boutons intérieurs, enflamme le mélange des gaz que l'on y a introduits. Si donc on y a fait passer les 2 volumes de chacun des deux gaz hydrogène et oxygène, et qu'après l'inflammation on passe le résidu gazeux dans le tube qui a servi à les mesurer avant l'expérience, on trouve qu'il reste exactement 1 volume d'un gaz qui est l'oxygène. Par l'inflammation on a donc combiné les 2 volumes d'hydrogène exactement avec 1 seul volume d'oxygène.

Fig. 13.

On a varié beaucoup les dispositions des eudiomètres : nous n'avons décrit que le plus simple. Dans tous les traités de chimie générale on pourra trouver toutes les modifications que l'on y a faites pour rendre les résultats plus précis. Ces appareils servent exclusivement pour les analyses de mélanges de gaz, et demandent une certaine habitude de manipulation, sans laquelle on est presque certain d'arriver à des résultats peu exacts.

La composition de l'eau a été plus certainement établie encore par la synthèse qui en a été faite avec les soins les plus minutieux par M. Dumas, qui a perfectionné autant que possible la méthode employée par Berzélius et Dulong.

Digitized by Google

Afin d'obtenir des résultats plus précis, M. Dumas a mis tous ses soins à la purification et à la dessiccation absolue du gaz hydrogène, qui, préparé avec les matières du commerce, peut toujours contenir différents gaz. En effet le zinc contient toujours du carbone, et souvent du soufre et de l'arsenic; l'acide sulfurique contient ou de l'acide sulfureux ou des produits azotiques. On ne purifie pas le zinc pour cette expérience; mais on débarrasse l'acide sulfurique de l'acide étranger qu'il contient, par les méthodes dont il sera parlé à l'article de cet acide. On n'a donc à purifier le gaz que des produits résultant de l'impureté du métal, et qui sont un carbure d'hydrogène, de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène arséniqué; il y a en outre toujours de l'eau entraînée. Le gaz passe par divers épurateurs, qui sont de longs tubes en U contenant des fragments de verre imprégnés, le 1er de potasse, pour absorber le carbure d'hydrogène; le 2e de nitrate de plomb, pour l'acide sulfhydrique; le 3e de sulfate d'argent, pour l'hydrogène arséniqué; le 4e et le 5e d'acide sulfurique, pour la presque totalité de la vapeur d'eau; enfin le 6e d'acide phosphorique anhydre, qui en enlève les dernières traces : de ce dernier, le gaz absolument pur et sec arrive dans un ballon de verre d'une fusibilité moins grande que celle du verre ordinaire, qui est en partie rempli d'oxyde de cuivre parfaitement desséché. Pour opérer, après avoir laissé passer le gaz assez longtemps pour être certain qu'il n'y a plus d'air dans l'appareil, mais seulement du gaz hydrogène, on chauffe fortement le ballon au moyen d'une lampe à alcool à double courant d'air, que l'on place au-dessous. L'hydrogène, dès que la température de l'oxyde est assez élevée, brûle aux dépens de son oxygène, et produit ainsi de l'eau que l'on condense dans un récipient qui a été parfaitement séché et qui est mis à l'abri de l'humidité de l'air par des tubes desséchants; on refroidit ce récipient pendant tout le cours de l'opération pour y condenser la vapeur d'eau produite. Avant d'achever l'ajustement de l'appareil, on a pesé avec la plus grande précision : 1° le ballon contenant l'oxyde de cuivre; 2° le récipient destiné à recueillir l'eau formée et avec lui le premier tube desséchant qui le suit et qui doit retenir la vapeur d'eau nécessairement entraînée par l'excès de gaz hydrogène qui s'échappe. Quand l'opération est achevée, on laisse refroidir l'appareil, puis on chasse l'hydrogène qui se trouve dans le ballon à oxyde de cuivre et dans le récipient de l'eau, au moyen d'un courant d'air parfaitement sec, parce que, les ayant pesés d'abord avec de l'air, si on les pesait pleins d'hydrogène, il y aurait dans la

Digitized by Google

seconde pesée une erreur égale à la différence de poids de ces deux gaz. On sépare alors le ballon à oxyde et on le pèse; la perte qu'il a éprouvée représente le poids exact de l'oxygène qu'il a perdu et qui s'est combiné à l'hydrogène; on pèse ensuite, comme avant, le récipient avec le premier tube desséchant qui le suit : l'augmentation de poids représente donc aussi exactement le poids de l'eau produite; si on en retranche le poids de l'oxygène, on en déduit celui de l'hydrogène. Au lieu de peser les diverses parties pleines d'air, il est plus exact, mais plus embarrassant, de les peser après y avoir fait le vide.

Des nombreuses expériences faites par M. Dumas au moyen de cet appareil, et dans chacune desquelles il obtenait au moins 50 grammes d'eau, il est résulté que l'eau est composée exactement, en poids, de 8 parties d'oxygène et de 1 d'hydrogène, ou 100 du premier de ces corps et 12,5 du second; c'est-à-dire que 100 parties d'eau contiennent 88,888 de l'un et 11,112 du second.

Ces nombres concordent parfaitement avec les résultats calculés d'après la composition en volumes. En effet, elle résulte de la combinaison de 2 volumes de gaz hydrogène avec 1 d'oxygène, qui donnent 2 volumes de vapeur d'eau seulement; car les deux gaz en se combinant éprouvent une condensation, ce qui arrive toujours quand les gaz se combinent en volumes inégaux, et quelquefois quand c'est en volumes égaux, mais seulement pour les produits qui, contenant du carbone, présentent des cas d'isomérie. Or, la densité de l'hydrogène étant 0,06926, le double est 0,13852, et celle de l'oxygène est 1,10563, nombres qui sont sensiblement dans le rapport de 1 à 8. On peut de même vérifier par ces nombres la densité de la vapeur d'eau trouvée 0,622 par l'expérience directe. En effet le nombre 0,13852, double de la densité de l'hydrogène par ses deux volumes, ajouté à 1,10563, densité de l'oxygène, donne pour le poids de 2 volumes de vapeur d'eau 1,24415, dont la moitié pour 1 seul volume est 0,622075, nombre qui concorde parfaitement avec celui trouvé par M. Regnault.

La composition de l'eau se trouve donc ainsi déterminée de la manière la plus certaine, et l'on a pu en déduire exactement l'équivalent, qui est la somme de l'équivalent de l'hydrogène 1, avec l'équivalent de l'oxygène 8, c'est-à-dire 9.

L'eau, telle qu'on la trouve dans la nature, à la surface de la terre, n'est jamais complétement pure; elle s'y rencontre sous les trois états solide, liquide et gazeux.

Digitized by Google

Solide, elle se présente sous diverses formes : elle constitue des masses énormes dans les mers polaires, dans les glaciers des hautes chaînes de montagne, et, dans chaque hémisphère, sur les montagnes constituant la ligne des neiges perpétuelles dont le niveau s'abaisse à mesure que l'on s'éloigne de l'équateur; dans les fleuves, les rivières, les lacs, dans l'atmosphère. La vapeur des nuages se condense à l'état de neige, de grésil, de grêle : en général, cependant, cette dernière ne se produit jamais l'hiver; elle forme quelquefois des masses dures, volumineuses et très-pesantes, capables de blesser dangereusement les animaux. Les observations des halos ont montré qu'ils étaient le résultat de la présence de cristaux prismatiques de glace, dont M. Babinet a déterminé l'action optique par le calcul. L'eau à l'état de neige est la plus pure que l'on puisse trouver à la surface du sol; elle n'est cependant pas d'une pureté absolue, parce qu'elle est toujours plus ou moins mélangée avec les poussières qui flottent dans l'air.

La neige, la grêle, la pluie, proviennent des nuages dont l'origine est due à l'évaporation spontanée de l'eau à la surface de la terre, tant des mers, lacs et fleuves, que des terrains humides. On doit penser, d'après ce que nous avons dit de la tension de la vapeur d'eau, qui augmente en même temps que la température, que cette évaporation doit se produire avec plus d'abondance dans les temps chauds. La vapeur produite se mêle uniformément à l'air; en arrivant dans les parties supérieures, elle se trouve exposée à une température plus basse, et se condense non pas en gouttes, mais en vésicules pleines d'air qui, se réunissant, forment les nuages et produisent les pluies, etc.

Ainsi l'eau se congèle en grandes masses par le froid, puis elle fond lorsque la température s'élève, puis se vaporise pour retomber à la surface du sol, renouvelant ainsi incessamment les réservoirs des sources qui alimentent les fleuves, et donnent à la terre l'humidité qui lui est nécessaire pour favoriser la végétation.

L'eau, traversant des terrains de composition diverse, doit leur prendre, en plus ou moins grande quantité, les principes solubles qu'ils renferment; elle pénètre à des profondeurs plus ou moins grandes, et acquiert souvent ainsi des températures fort élevées, quelquefois 100 degrés. Celle des puits qui ont une certaine profondeur possède une température constante, invariable, qui se rencontre en tout pays à une profondeur d'environ 33 mètres, et, à partir de ce point, par chaque enfoncement de 33 mètres on reconnaît une augmentation de 1° centigrade. C'est au moyen de cette connais-

Digitized by Google

sance que l'on avait pu indiquer à quel degré de chaleur serait l'eau du puits artésien de Grenelle, sachant à quelle profondeur on était arrivé. La conséquence de cette observation est que, de même, on peut calculer de quelle profondeur part une source lorsqu'on connaît sa température et la température moyenne du lieu par celle des puits. Il y a cependant quelques exceptions, puisque certaines sources sont alimentées par les fontes des neiges des hautes montagnes. Le pouvoir dissolvant de l'eau augmentant pour la plupart des corps avec la température, cette température doit contribuer à faire varier la composition des eaux naturelles.

L'eau de pluie est à peu près pure : cependant elle renferme toujours une certaine quantité d'ammoniaque combinée aux acides nitrique et carbonique, quelquefois des traces de chlore, de chaux, de magnésie, enfin même de l'iode, d'après les expériences de M. Châtin. Cette eau est en outre chargée de tous les principes qui se trouvent dans l'air ; elle est donc potable, et propre à la cuisson des légumes et au savonnage : on la reçoit, dans beaucoup de contrées privées d'eau courantes, dans des cavités plus ou moins grandes, convenablement cimentées et voûtées, que l'on nomme *citernes*, et qui sont la seule ressource des habitants pendant les temps de sécheresse. Mais l'eau ainsi conservée n'a plus la même pureté ; car, chargée d'acide carbonique qu'elle a pris à l'air, elle dissout une partie du calcaire du ciment ; elle contient de plus toutes les impuretés qu'elle a entraînées en coulant sur les toits et sur les terrains avant de pénétrer dans les citernes ; les parties solides se déposent en peu de temps, mais en laissant dans l'eau ce qu'elles ont de soluble. Après un séjour prolongé dans les citernes, elle a perdu une quantité notable de l'oxygène qui y était dissous ; elle est désagréable à boire, et il est nécessaire de l'aérer.

Il serait dangereux de conserver l'eau de pluie dans des réservoirs doublés de plomb, car elle se charge bien plus vite et plus facilement que toute autre, en raison de sa pureté, d'une combinaison vénéneuse de ce métal.

Les eaux des sources, des puits, des rivières, contiennent toujours une quantité appréciable de divers sels en dissolution, et quelques-unes en quantité assez considérable pour qu'elles cessent d'être potables et propres aux usages domestiques. Les eaux des puits de Paris sont dans ce cas : elles contiennent une quantité considérable de sulfate de chaux ou plâtre, qui empêche la cuisson des légumes ; elle décompose le savon ; elle rend les digestion diffi-

Digitized by Google

liles. La présence du calcaire, quoique nuisible pour certains usages, comme les teintureries, est plutôt utile que nuisible lorsque la quantité n'en est pas trop considérable, car ce corps est nécessaire au développement des os des animaux, et, par cette raison, est préférable à des eaux plus pures pour la boisson; les expériences faites par M. Boussingault ne laissent aucun doute à cet égard. Dans quelques localités, les eaux en contiennent une quantité si grande, qu'elles forment assez rapidement des incrustations qui bouchent les tuyaux; lorsqu'on projette ces eaux sur des objets quelconques à plusieurs reprises, laissant sécher entre chaque aspersion, ils finissent par être recouverts d'une couche assez épaisse : on remplit ainsi des moules de médaillons qui sont reproduits fidèlement. Ces sortes d'incrustations, qui se font aussi sur des nids d'oiseaux, des plantes, etc., sont l'objet d'un commerce pour les habitants voisins des sources pétrifiantes, comme à Saint-Allyre, à Royat en Auvergne, aux bains de Saint-Philippe en Toscane.

Les eaux de rivière contiennent principalement des carbonates de chaux, de magnésie, des sulfates de chaux, de magnésie, de soude, des chlorures des mêmes métaux, quelques sels de potasse, de l'alumine, de l'oxyde de fer, des matières organiques, et, de plus, toujours de l'oxygène, du nitrogène et de l'acide carbonique : c'est ce dernier qui tient en dissolution les carbonates de chaux, de magnésie et de fer, quand les eaux en contiennent; sans la présence de l'acide carbonique, tous ces sels ne pourraient être en dissolution. On a de plus trouvé des traces d'iode dans la plupart des eaux courantes.

Les eaux de la Loire, de la Seine, au-dessus de la Bièvre, de la Garonne, de l'Escaut, etc., ont à peu près la même composition : celle de la Tamise contient environ trois fois plus de matières salines. L'eau d'Arcueil, celle de l'Ourcq, en contiennent encore plus; celle du puits de Grenelle est presque aussi pure que celle de la Loire.

La nature des sels qui se trouvent dans les eaux et leur quantité présentent souvent des inconvénients. La présence du carbonate de chaux nuit à certaines teintures; celle du fer nuit au blanchiment, et peut même produire des taches de rouille. Toutes ces substances, en se déposant, par suite de l'évaporation, dans les chaudières à vapeur, finissent par y former des dépôts épais et durs, qui, s'attachant au fond, empêchent la propagation de la chaleur; on est forcé d'employer le ciseau pour les détacher. On a proposé divers moyens pour les empêcher de s'attacher : on ajoute de la râpure de pommes de terre, ou de l'argile, ou du sel ammoniac, ou mieux, selon M. Kuhlmann, du

Digitized by Google

carbonate de soude, parce que, ce dernier décomposant les sels calcaires et magnésiens, les carbonates neutres insolubles qui se produisent restent en suspension, et le nettoyage s'opère alors avec une grande facilité. Lorsqu'on a reconnu, par les moyens que nous allons citer, la nature des sels contenus dans une eau, et qu'on a déterminé leurs quantités respectives, on peut dans beaucoup de cas leur enlever les substances nuisibles par des procédés peu coûteux et faciles à employer, que nous énumérerons par la suite. On désigne sous le nom d'*eaux potables* celles qui ne contiennent que des quantités trop faibles de sels pour qu'ils puissent gêner dans l'économie domestique. On nomme *eaux calcaires* celles qui contiennent une grande quantité de carbonate de chaux dissous par l'acide carbonique libre, et *eaux séléniteuses* celles qui, comme dans les puits de Paris, contiennent du sulfate de chaux.

Les eaux de rivière deviennent tellement troubles lorsqu'il y a des crues un peu considérables, qu'il serait impossible de les employer dans cet état : à Paris, on les soumet à la filtration, pour fournir de l'eau claire à la consommation. Mais souvent les personnes qui sont chargées du service des eaux dans l'économie domestique remplissent leurs tonneaux avec de l'eau de puits qui est limpide, mais qui n'est pas potable; cette fraude devrait être réprimée, car elle est très-fréquente. Dans quelques fabrications, cette filtration est nécessaire; nous décrirons en leur lieu et place les procédés employés.

En ajoutant un peu de dissolution d'alun dans l'eau trouble et en agitant, elle ne tarde pas à s'éclaircir. En Chine, on arrive au même résultat au moyen d'amandes douces broyées que l'on y mêle; c'est probablement l'huile qu'elles contiennent qui produit la clarification.

ESSAI DES EAUX.

Les réactifs (c'est ainsi que l'on nomme les agents chimiques qui servent à reconnaître la nature des corps et à les séparer les uns des autres), les réactifs qui servent à reconnaître les sels contenus le plus ordinairement dans les eaux, sont :

1° L'eau de chaux, qui sert à démontrer la présence de l'acide carbonique libre, cas dans lequel il se produit un trouble; 2° l'oxalate d'ammoniaque, qui décèle la chaux par le précipité blanc qui se produit : il est souvent nécessaire de fouetter la liqueur avec une baguette de verre, l'action tardant souvent à se faire, malgré la grande insolubilité de l'oxalate de chaux; 3° le chlorure de barium, qui produit à l'instant un précipité blanc avec l'acide sulfu-

Digitized by Google

rique des sulfates; 4° le nitrate d'argent, qui décèle facilement les chlorures en produisant du chlorure d'argent, lequel, blanc au moment de sa formation, ne tarde pas à se colorer sous l'influence de la lumière; 5° le sulfhydrate d'ammoniaque, qui décèle immédiatement les métaux proprement dits; 6° enfin le chlorure d'or, qui, mieux que tout autre corps, accuse la présence des corps organiques au moyen de l'ébullition, la liqueur prenant alors une teinte brune très-marquée.

MM. Boutron et Félix Boudet ont proposé un moyen simple et facile à employer pour déterminer promptement la quantité de chaux et de magnésie qui se trouve dans une eau de source ou de rivière; ce moyen est fondé sur le principe des liqueurs titrées, que l'on doit exclusivement à Descroisilles, et que Guy-Lussac a seulement un peu perfectionné. La liqueur dont ils se servent est une dissolution alcoolique de savon, qui est titrée au moyen d'une dissolution de chlorure de calcium fondu dans l'eau distillée, et contenant pour 1 litre 25 centigrammes de ce chlorure. La burette porte *au-dessus* de 0 une division qui est la mesure de la quantité de la dissolution nécessaire pour faire mousser 40 centimètres cubes d'eau distillée. Chaque division *au-dessous* du 0 représente 1 décigramme de savon marbré à 30 pour 100 d'eau, et 6 pour 100 de soude. Si donc on emploie 10 degrés au-dessous du 0 pour rendre l'eau mousseuse, on aura détruit 1 gramme de savon marbré et absorbé 6 centigrammes de soude, ce qui permet de calculer la chaux et la magnésie ensemble.

Si on recommence l'essai après avoir précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite toute la chaux, on aura le moyen de calculer la magnésie seule, qui, retranchée de la somme trouvée de magnésie et de chaux, donnera la chaux.

Ces chimistes emploient en outre ce procédé pour déterminer la composition probable des sels de chaux que l'eau contient (*Compte rendu de l'Académie des Siences*, t. XL, p. 679).

ÉPURATION DES EAUX.

Eaux calcaires. Nous avons dit que le carbonate de chaux n'était tenu en dissolution qu'au moyen de l'acide carbonique libre contenu dans l'eau; il faut, pour la purifier, déterminer exactement la quantité de cet acide qui s'y trouve. On peut la purifier par l'ébullition, qui, chassant cet acide, permet au carbonate de chaux de se déposer. Pour déterminer la quantité d'acide carbonique, on soumet à une ébullition prolongée une quantité d'eau déterminée, en

Digitized by Google

ayant soin de faire passer les gaz et vapeurs qui se dégagent, dans de l'eau de baryte dont il faut employer un excès, cette liqueur étant maintenue à l'abri de l'air extérieur dont l'acide carbonique viendrait s'ajouter à celui de l'eau. Lorsque l'opération est terminée, on jette la liqueur sur un filtre taré exactement, qui retient tout le carbonate de baryte produit; on le lave immédiatement avec de l'eau pure récemment bouillie, jusqu'à ce qu'elle sorte pure : on dessèche alors le filtre, on le pèse, et du poids trouvé on retranche celui de la tare. On a ainsi la quantité d'acide carbonique par une proportion au moyen des équivalents, de la manière suivante : l'équivalent de la baryte, BaO 69 + 8 = 77 ; l'équivalent d'acide carbonique, Co^2 6 + 16 = 22 : donc celui du carbonate de baryte, BaO, CO^2 = 99. Supposons que 10 litres de l'eau à examiner nous aient produit, par le moyen employé, un dépôt de 4 grammes 6 décigrammes de carbonate de baryte; nous trouvons la quantité d'acide carbonique qui y correspond par la proportion 99 : 22 :: 4,5 : x, $x = \frac{22 \times 4,5}{99}$ = 1 gramme. Mais comme 1 équivalent d'acide carbonique est neutralisé par 1 équivalent de chaux, nous pouvons, par le même moyen, trouver ce qu'il faut de cette base pour 1 gramme d'acide carbonique ; 22 : 28 équivalent de la chaux :: 1 : x; et nous trouvons 1,273 gr. de chaux pour 10 litres d'eau, ou 12,73 gr. par hectolitre, pour précipiter tout le carbonate de chaux tenu en dissolution, et auquel s'ajoute celui que l'on produit pour le séparer. Ce procédé économique et très-simple a été proposé par M. Dumas, et il est généralement employé.

Eaux séléniteuses. — Le sulfate de chaux, plus nuisible que le carbonate de chaux, abonde dans les eaux des sources de la rive droite de la Seine en descendant vers Rouen, comme dans les puits de Paris; il les rend impropres aux divers usages domestiques : pour la rendre utilisable, il faut de toute nécessité détruire ce sulfate de chaux; mais comme ce n'est qu'à la condition d'y substituer un autre sel, il est nécessaire de n'employer que la quantité de réactif strictement voulue. Il faut donc doser exactement l'acide sulfurique en versant dans 1 litre d'eau rendue un peu acide par l'acide chlorhydrique pur, une dissolution de chlorure de barium, qui précipite tout l'acide sulfurique : et du poids du sulfate de baryte trouvé, comme de celui du carbonate dans l'opération citée plus haut, on calcule celui de l'acide sulfurique, et enfin celui de la quantité de carbonate de soude cristallisé (cristaux de soude du commerce) nécessaire à la purification. Il faut faire observer que

Digitized by Google

l'équivalent de ces cristaux n'est pas composé seulement de ceux de la soude NaO et de l'acide carbonique Co^2, mais encore de 10 équivalents d'eau de cristallisation, 10 HO, c'est-à-dire NaO, CO^2, 10 HO. Par ce moyen le sulfate de chaux se trouve remplacé par du sulfate de soude, qui, en si petite dose, ne peut réagir aucunement sur la santé, et ne gêne ni pour le savonnage, ni pour la cuisson des légumes.

Les eaux les plus pures que l'on rencontre dans la nature, même celles de pluie, ne peuvent servir pour un grand nombre d'opérations chimiques, et surtout pour les analyses dans lesquelles on ne doit rien ajouter.

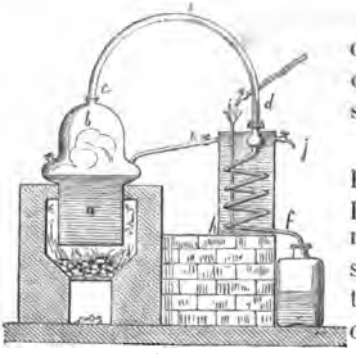


Fig. 14.

On ne peut obtenir l'eau à un état de pureté convenable que par une opération nommée *distillation*, qui se fait dans un alambic.

Cet appareil est composé d'une partie inférieure *a* (*fig.* 14), que l'on place dans le fourneau et que l'on nomme cucurbite; un chapiteau *b* s'adapte au-dessus; on relie la jointure avec un ruban de fil enduit de colle de farine, pour éviter les pertes de vapeur et maintenir solidement les deux parties; au milieu de la partie supérieure du chapiteau se trouve une ouverture sur laquelle on fixe par une de ses extrémités un tube courbé en arc, *c*, *d*, que les ouvriers nomment col de cygne; l'autre bout du tube s'ajuste sur un serpentin *e*, disposé dans un réfrigérant *g h*; l'extrémité inférieure du serpentin sort latéralement au bas du réfrigérant en *f*; un tube *i*, surmonté d'un entonnoir et plongeant jusqu'au fond, permet d'y faire arriver un courant constant d'eau froide : l'eau en s'échauffant gagne la partie supérieure et s'écoule par le trop-plein *j*, ou par un tube *k* muni d'un robinet, qui fait passer l'eau chaude du réfrigérant dans la cucurbite pour remplacer celle qui a déjà passé à la distillation; ce qui rend l'appareil continu. L'eau qui distille est reçue dans un flacon *l*, que l'on change quand il est plein. Le serpentin et le col de cygne doivent être en étain ou en cuivre solidement étamé.

L'eau ainsi préparée ne doit être troublée par aucun des réactifs qui servent à essayer l'eau ordinaire; on ne garde pas les premières portions distillées.

Digitized by Google

Eaux salées et salines. — L'eau de l'Océan a une saveur salée, amère, qui est due à la présence de sels divers dont elle contient environ 3,5 pour 100 de son poids, et dont les cinq sixièmes consistent en chlorure de sodium, ou sel marin.

Les mers intérieures sont moins chargées de sels : la mer Noire n'en contient pas 2 pour 100; la mer d'Azof, que 1,2; la mer Caspienne, qui n'est qu'un grand lac, 0,63. Il faut cependant en excepter la Méditerranée, qui, au contraire, est un peu plus chargée de sels que l'Océan. D'autres lacs ont aussi une salure analogue à celle des mers; mais quelques-unes renferment des sels particuliers, par exemple, aux Indes, du borax qui y est désigné sous le nom de *tinkal*.

La conservation de l'eau potable en mer, pendant les longues traversées, a de tout temps préoccupé les marins. Lorsqu'on la renferme dans des tonneaux, la matière du bois réagit sur les sulfates qui y sont en dissolution; ce qui lui donne une odeur et une saveur d'œufs pourris; il s'y développe aussi des animaux infusoires en grande quantité. Sur les bâtiments de l'État, on la conserve dans des caisses en fer; mais, lorsque des calmes retiennent les bâtiments loin de terre pendant longtemps, la provision d'eau venant à s'épuiser, on n'avait aucun moyen pour s'en procurer.

On avait essayé à diverses reprises la distillation de l'eau de mer, mais sans succès : l'eau que l'on obtenait contenait de l'acide chlorhydrique résultant de la décomposition du chlorure de magnésium, qui se déposait sur les parois de la cucurbite par suite de la diminution de l'eau; et ces parois, fortement échauffées, produisaient la décomposition de ce sel par la vapeur d'eau, qui, se décomposant elle-même, cédait son oxygène au magnésium et son hydrogène au chlore; l'oxyde de magnésium restait attaché aux parois; l'acide chlorhydrique, entraîné par la vapeur d'eau, se condensait avec elle et la rendait impropre à tout usage.

Un armateur de Nantes a heureusement résolu le problème, et son appareil a suffi, non-seulement pour fournir à son équipage une quantité d'eau suffisante pour la table pendant un voyage aux Indes, mais encore pour laver le linge et même le bâtiment. Plusieurs modifications ont été faites à son appareil primitif, mais il n'en a pas moins rendu le premier un immense service à la navigation.

L'appareil (*fig.* 15) est composé d'un alambic *D* en cuivre chauffé par un bain-marie qui est une chaudière fermée *C*, en tôle renfermant le foyer *A*, pourvu d'une cheminée *B*. On charge l'alambic par l'ouverture *F*, et le bain-marie par l'ouverture *H*; l'alambic

Digitized by Google

est pourvu d'un tube-niveau *E*, portant un robinet de vidange *K*. Le bain-marie porte un tube disposé de la même manière; le col *G* du chapiteau est fortement incliné pour que les gouttelettes entraînées mécaniquement par la vapeur retombent dans l'alambic. La chaudière bain-marie est munie d'une ouverture garnie d'une soupape par laquelle la vapeur s'échappe quand sa pression augmente.

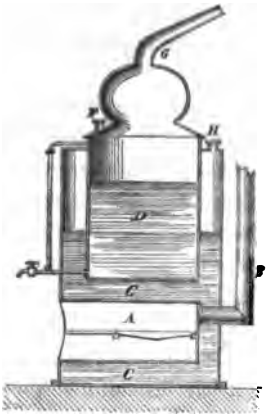


Fig. 15.

L'alambic n'étant chauffé que par la vapeur du bain-marie, qui n'est pas à plus de + 108°, le chlorure du magnésium n'est pas décomposé. Le bain-marie est chargé au moyen de l'eau de vidange de l'alambic. Les vapeurs qui distillent sont reçues dans un réfrigérant qui les condense.

M. Rocher a imaginé un condensateur sous-marin qui fonctionne d'une manière continue, au moyen d'un courant d'eau de mer : il est composé d'un serpentin contenu dans une caisse hermétiquement close B (*fig.* 16); un tuyau C partant de cette caisse, à sa partie inférieure, sort au dehors de l'avant du navire au-dessous de la flottaison; un autre tuyau D est placé dans une position opposée, à la partie supérieure de la boîte; le mouvement en avant fait pénétrer l'eau de mer dans le réfrigérant par le tube C. L'eau échauffée se trouve refoulée au dehors par le tube D qui est dirigé vers l'arrière du navire. Le serpentin reçoit la vapeur par le tuyau A, la vapeur condensée dans le serpentin découle par le prolongement E dans un réservoir G. L'appareil est breveté.

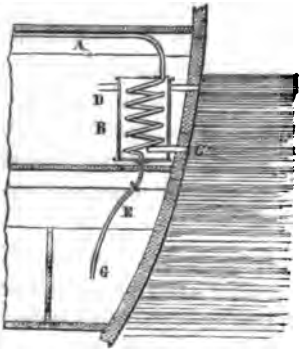


Fig. 16.

Cette eau, comme toute autre qui a été distillée, n'est cependant pas potable dans cet état : il faut lui faire absorber de l'air. Souvent on y introduit aussi un peu de carbonate de chaux, qui s'y dissout en petite quantité au moyen de l'acide carbonique de l'air qu'on y introduit : on peut aussi y ajouter des traces de chlorure de sodium.

Eaux minérales ou salines. — La composition de ces eaux varie beaucoup, et dépend de la nature des terrains d'où partent les

Digitized by Google

sources; beaucoup d'entre elles sont chaudes. On les divise généralement en quatre espèces, mais cette distinction est peu rigoureuse: ce sont les eaux gazeuses, salines, ferrugineuses et sulfureuses. Elles ont toutes des propriétés curatives spéciales, et leur usage médical est très-fréquent; quelques-unes ne contenant que peu de matières actives, on ne savait à quoi attribuer leur action énergique. Cependant des recherches assez récentes y ont fait découvrir des traces d'acide arsenieux, et l'on présume que leurs vertus sont dues à la présence de ce corps.

L'usage si multiplié maintenant des eaux minérales a nécessité la création d'établissements dans lesquels on les reproduit artificiellement : car celles qui proviennent des sources mêmes sont trop chères pour beaucoup de personnes, et de plus ces eaux peuvent s'altérer pendant le voyage et par une conservation trop prolongée. Le *Codex* donne les doses que l'on doit employer pour la fabrication de chaque espèce d'eau; elles sont calculées d'après la composition assignée à chacune d'elles par l'analyse, et l'on ne doit pas s'en écarter. On les prépare en général en les chargeant de gaz acide carbonique au moyen d'appareils dans lesquels cet acide se comprime de lui-même dans l'eau qui doit en être chargée : nous décrirons un de ces appareils à l'article du gaz acide carbonique, et nous donnerons la composition de chaque eau minérale à l'histoire du sel qui y entre comme agent principal.

Les usages si nombreux de l'eau ordinaire n'ont pas besoin d'être énumérés. MM. Chevandier et Salvetat ont reconnu que l'action fertilisante des eaux d'irrigation est proportionnelle à la quantité de matières nitrogénées qu'elles contiennent; ce qui revient à dire que l'eau est d'autant plus favorable à la végétation qu'on y a ajouté plus d'engrais, fait qui ne pouvait être l'objet d'un doute pour personne. Cette question du rôle de l'eau sur la végétation sera traitée en son lieu et place avec tous les détails qu'exige son importance. Quant aux eaux salines, elles sont exploitées en général pour obtenir les sels qu'elles contiennent, l'eau de mer surtout; nous devrons en parler à chaque espèce de sel qu'on en retire.

BIOXYDE D'HYDROGÈNE, ou **Eau oxygénée**, $HO^2 = 17$ ou 212,25.

Ce corps a été trouvé par M. Thénard en 1818 : c'est une des découvertes de cette époque qui, au point de vue chimique, présentent

Digitized by Google

le plus d'importance et d'intérêt. Les difficultés que l'on éprouve encore lorsqu'il s'agit d'obtenir l'eau pure oxygénée sont une preuve de l'extrême habileté qu'il a fallu pour arriver à ce beau résultat, qui pour la première fois a permis de démontrer le phénomène que l'on nomme *force catalytique* ou *action de présence*.

C'est un liquide incolore, inodore, dont la saveur métallique rappelle celle de l'émétique. Pour apprécier cette saveur, il faut qu'elle soit fortement mélangée d'eau; car autrement elle exerce une action très-vive en attaquant et blanchissant l'épiderme. Sa densité est de 1,452; on ne peut connaître son point d'ébullition, parce qu'elle se décompose dès qu'on veut élever sa température; on sait seulement que la tension de sa vapeur est beaucoup plus faible que celle de l'eau, ce qui permet de séparer les deux liquides au moyen du vide sous le récipient de la machine pneumatique, par l'intervention d'un corps susceptible d'absorber la vapeur d'eau à mesure qu'elle se produit, ordinairement l'acide sulfurique; c'est ce que l'on nomme le *vide sec*, auquel on a recours toutes les fois qu'on veut éliminer l'eau des corps que la chaleur altère.

La chaleur décompose l'eau oxygénée; si elle est concentrée, c'est-à-dire si elle n'est mêlée qu'avec peu d'eau ordinaire, elle se décompose dès la température de + 20°. Si, au contraire, elle est très-étendue d'eau, il faut presque + 50°. Si elle est absolument privée d'eau, elle se décompose même spontanément; on prévient cette décomposition en y ajoutant un peu d'acide sulfurique, de préférence à tout autre.

Quand on soumet l'eau oxygénée au courant d'une pile électrique, elle se décompose de la même manière que l'eau, mais en dégageant des volumes égaux des deux gaz.

Un grand nombre de corps peuvent la décomposer, même à froid, sans que souvent eux-mêmes en éprouvent aucune altération; dans quelques cas, l'action est si vive qu'il y a explosion, principalement avec l'oxyde d'argent; s'il est parfaitement sec, chaque goutte de ce liquide qui tombe dessus cause une détonation avec production de lumière. Nous avons vu son action sur l'épiderme; la fibrine la décompose sans en être altérée.

D'autres corps la décomposent en s'emparant de la moitié de son oxygène : le sulfure de plomb, qui est noir, par exemple, est transformé immédiatement en sulfate de plomb, qui est blanc. Aussi M. Thénard a-t-il proposé de faire reparaître au moyen de l'eau oxygénée le blanc des tableaux qui, à la longue, étaient passés au

Digitized by Google

noir par la transformation du blanc de céruse en sulfure de plomb; l'essai fait sur des tableaux d'anciens peintres réussit parfaitement.

Quelques corps simples sont immédiatement oxydés par le bioxyde d'hydrogène. Quelques protoxydes, par son intervention, passent à l'état de bioxyde, et c'est le seul moyen par lequel on ait pu obtenir quelques-uns d'entre eux. D'autres oxydes, au contraire, se décomposent en même temps que ce corps : ce sont ceux d'argent, d'or, de platine, le bioxyde de plomb; il est possible que leur décomposition soit due en partie à l'élévation de température, qui est souvent considérable, puisqu'avec celui d'argent, elle est assez forte pour produire de la lumière, et que la chaleur seule décompose les oxydes que nous venons de citer.

Nous avons vu que par l'action de la pile on décomposait l'eau oxygénie en volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène; la composition en poids peut donc s'en déduire facilement, puisque l'on connaît les densités de ces deux gaz. On trouve ainsi qu'elle contient :

Oxygène. . . .	94,12
Hydrogène. . .	5,88
	100,00

La préparation de ce corps, lorsqu'on veut l'obtenir absolument pur, est l'une des opérations les plus difficiles de la chimie, en raison des soins minutieux qu'exigent les diverses réactions que l'on doit opérer. C'est au moyen de ce bioxyde de barium que nous avons déjà cité pour l'obtention économique de l'oxygène, qu'on a obtenu l'eau oxygénée. On met dans un verre à pied de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique pur; on place ce verre dans un vase pour l'entourer de glace, puis on y ajoute peu à peu une quantité de bioxyde de barium un peu moindre que celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide mêlé à l'eau. On doit broyer très-fin ce bioxyde dans un mortier d'agate, après l'avoir humecté au point de former une bouillie claire, en ayant soin d'agiter avec une baguette de verre pour faciliter la réaction qui s'opère, de telle sorte qu'à la place du mélange de bioxyde de barium et d'acide chlorhydrique, on trouve du bioxyde d'hydrogène et du chlorure de barium :

$$\underset{\text{bioxyde de barium.}}{BaO^2} + \underset{\text{acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{bioxyde d'hydrogène.}}{HO^2} + \underset{\text{chlorure de barium.}}{BaCl.}$$

Mais par une réaction semblable on ne produit que peu d'eau

Digitized by Google

oxygénée; il faut la répéter; et, au lieu d'ajouter une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, on met en liberté celui qui a été combiné à l'oxyde de barium, en s'emparant de cet oxyde au moyen de l'acide sulfurique qui forme avec lui une combinaison, du sulfate de baryte insoluble, de la manière suivante : l'acide sulfurique que l'on emploie contient de l'eau dont l'hydrogène s'unit au chlore du chlorure de barium pour produire de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène s'unit au barium pour produire du protoxyde de barium ou baryte dont s'empare immédiatement l'acide sulfurique. Voici l'équation :

$$BaCl + SO^3, HO = HCl + BaO,SO^3.$$

Le sulfate de baryte, étant insoluble, se dépose en poudre blanche; on le sépare en filtrant, et la liqueur se trouve dans la condition première, si ce n'est qu'elle contient une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène formé par la première réaction. On recommence donc à traiter par le bioxyde de barium, puis par l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'on ait fait intervenir 100 à 120 grammes de bioxyde de barium pour 200 grammes d'eau distillée; ce qui exige sept à huit opérations de ce genre.

On ajoute alors 2 ou 3 grammes d'acide phosphorique, puis un peu plus de bioxyde de barium qu'il n'en faut pour saturer ce nouvel acide : par ce moyen on précipite les corps étrangers, les oxydes principalement qui se trouvaient dans le bioxyde de barium; si on ne les séparait pas, ils détermineraient ultérieurement la décomposition du bioxyde d'hydrogène. Cette opération terminée, on filtre de nouveau à travers une toile fine. La liqueur n'est donc plus qu'un mélange d'eau ordinaire, d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique. Pour enlever ce dernier, on traite par du sulfate d'argent, qui produit du chlorure d'argent aussi insoluble que le sulfate de baryte, et on substitue de la sorte de l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, ainsi que le montre l'équation suivante :

(1) $Aq + HO^2 + HCl + AgO,SO^3 = Aq + HO^2 + SO^3, HO + AgCl.$

C'est le seul moyen d'enlever l'acide chlorhydrique. Pour séparer l'acide sulfurique qu'on lui a substitué, on filtre la liqueur afin de la traiter par une quantité de baryte un peu moindre que celle qui serait nécessaire. Il faut commencer par l'humecter dans le mortier d'agate, ce qui produit une vive chaleur, cette base se comportant

(1) De *aqua*, nom latin de l'eau : on la représente ainsi quand elle n'est que dissolvant.

Digitized by Google

comme la chaux que l'on éteint, mais avec plus d'énergie; et dès qu'elle est humectée on s'empresse de la broyer, sans quoi elle ne pourrait plus l'être qu'avec beaucoup de peine; on la met par parties dans le liquide, en ayant soin de bien agiter pour hâter la combinaison, et, quand on a tout ajouté, on achève la saturation au moyen de la dissolution de baryte que l'on nomme *eau de baryte;* il faut que la saturation soit absolue, qu'il ne reste pas trace d'acide sulfurique sans mettre la plus petite quantité de baryte en excès. On sépare ce dernier sulfate de cette base par une filtration, et l'on évapore l'eau ordinaire pour la concentrer dans le vide sec.

On peut rendre le procédé un peu plus expéditif; mais comme, en définitive, les opérations sont les mêmes, et que jusqu'ici les usages se réduisent à de curieuses expériences de cours, nous ne nous étendrons pas plus longtemps sur ce sujet.

COMBINAISON DE L'AZOTE OU NITROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le nitrogène dans l'air n'est pas combiné à l'oxygène, nous avons vu que ces deux gaz s'y trouvent à l'état de mélange; mais, dans certaines circonstances, ces deux gaz peuvent se combiner en diverses proportions, qui produisent cinq corps particuliers, suivant avec la plus scrupuleuse exactitude la loi des proportions multiples, pour les volumes comme pour les poids. Dans les combinaisons en volumes, deux volumes de nitrogène se combinent avec 1, 2, 3, 4, 5 volumes d'oxygène; dans les combinaisons en poids, 14 de nitrogène se combinent avec 8, 16, 24, 32, 48 d'oxygène, pour produire :

le protoxyde d'azote ou de nitrogène. . . . . AzO ou NO ;
le bioxyde. . . . *id.* . . . . . *id.* . . . . . AzO^2 ou NO^2;
l'acide azoteux ou nitreux. . . *id.* . . . . . AzO^3 ou NO^3;
l'acide hypoazotique ou hyponitrique. . . . . AzO^4 ou NO^4;
l'acide azotique ou nitrique. . . . . AzO^5 ou NO^5.

Toutes ces combinaisons provenant de l'acide nitrique, nous nous occupons d'abord de ce dernier.

ACIDE NITRIQUE ou Azotique, AzO^5 ou NO^5 = 54 ou 675.

Cet acide, connu depuis longtemps, est nommé, dans les anciens ouvrages, *esprit de nitre, eau forte;* ce dernier nom est encore souvent employé dans le commerce. On attribue sa découverte à Raymond Lulle, en 1235 : Bazile Valentin, au quinzième siècle, décri-

Digitized by Google

vait le procédé au moyen duquel on pouvait l'obtenir. On ne le rencontre dans la nature que dans l'eau de pluie d'orage; le plus ordinairement il y est combiné à l'ammoniaque; on le trouve aussi dans quelques terrains, mais il est toujours combiné à la potasse, la soude, la chaux ou la magnésie.

L'acide nitrique pur est un liquide incolore; lorsqu'il est au maximum de concentration, c'est-à-dire quand il contient la plus petite quantité d'eau possible, il est formé d'un équivalent d'acide et d'un équivalent d'eau, la formule devient alors AzO^5 ou NO^5, HO. Lorsqu'on veut lui enlever cette eau qui y est combinée, il se décompose. Il répand des vapeurs blanches à l'air, mais peu abondantes, et produit une odeur piquante particulière. Sa densité est 1,51. Il entre en ébullition à + 80°, et se congèle à — 40° selon les uns, à — 50° selon les autres. La densité, les points d'ébullition et de congélation, varient avec la quantité d'eau qu'on y ajoute. Son maximum de température d'ébullition est + 123° : dans ce cas, il contient exactement 4 équivalents d'eau. C'est l'hydrate le plus stable, et on l'obtient ainsi toujours en distillant de l'acide nitrique, concentré ou faible. Dans le premier cas, une portion de l'acide s'échappe en se décomposant, jusqu'à ce que le thermomètre soit arrivé à + 123°; et si l'on change le récipient destiné à condenser les vapeurs, l'acide qui passe a la même densité que celui qui reste dans la cornue. Dans le second cas, c'est de l'eau qui passe, d'abord à la distillation avec un peu d'acide, jusqu'à ce que le thermomètre soit arrivé, comme dans l'autre expérience, à + 123°, et les résultats sont les mêmes; sa densité est alors 1,42.

L'acide nitrique est décomposé, à la chaleur blanche, en oxygène et nitrogène; à une chaleur moindre, en acide hyponitrique et oxygène. La lumière produit promptement le même effet, d'autant plus fortement que l'acide est plus concentré. L'acide hyponitrique produit se dissout dans la partie non décomposée et la colore. Si l'acide est étendu d'eau au point de n'avoir qu'une densité de 1,32, la lumière n'a plus d'action.

L'hydrogène décompose cet acide sous l'influence de la chaleur : il se forme de l'eau, et le nitrogène ou azote devient libre. L'iode, le soufre, le carbone, le phosphore, le décomposent aussi, mais en produisant l'un de leurs acides et de l'acide hyponitrique. Les matières organiques le décomposent aussi facilement, en donnant des produits très-variables, et en outre toujours de l'acide hyponitrique; aussi, lorsqu'il en tombe sur la peau ou les ongles, sont-ils

Digitized by Google

promptement jaunis. Beaucoup de métaux le décomposent aussi en partie en s'y dissolvant.

Les acides hydrogénés le décomposent au moyen de leur hydrogène; il se forme de l'eau, et le corps qui y était combiné est mis en liberté; il se produit en outre, comme dans les cas précédents, de l'acide hyponitrique. Nous reviendrons sur ce mélange d'acides à l'article de l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique est composé de :

Nitrogène.	25,93
Oxygène.	74,08
	100,00

PRÉPARATION DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique ne peut être préparé, en quantité considérable, par la combinaison directe de l'oxygène avec le nitrogène : on sait que, quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange des deux gaz, il s'en forme toujours une petite quantité; et l'on pense que cette production est due : 1° à ce que dans ce cas l'oxygène, étant ozoné, peut entrer en combinaison ; ou bien, 2° à l'oxydation des principes de l'ammoniaque, qui se produit toujours sous la même influence quand le mélange est humide comme dans l'air, et que c'est ainsi qu'il s'en forme pendant les orages.

En effet, M. Kuhlmann a démontré par une belle expérience la probabilité de cette réaction. Pour parvenir à ce résultat, il fait passer à travers un tube renfermant du platine en éponge un mélange de gaz ammoniaque et d'oxygène, qui doit être en excès, le tube doit être chauffé au moins à 150°. Pendant le passage des gaz, ils pénètrent dans les pores du platine, et la combinaison s'opère. Quand l'oxygène est à l'état naissant, il produit le même effet. M. Dumas a constaté qu'un mélange d'ammoniaque et d'air sur de la craie humectée d'une dissolution de potasse donnait également lieu à la formation de cet acide quand on élevait la température à +100°. Il est probable que cette dernière réaction se produit spontanément dans les contrées tropicales, et c'est l'origine du nitre qui vient des Indes. Comme on le voit, dans ce cas, l'acide n'est pas libre, mais combiné à la potasse et probablement à la chaux. C'est donc toujours des combinaisons naturelles ou artificielles de cet acide avec la potasse ou la soude qu'on retire l'acide dans les laboratoires et les fabriques.

Le premier procédé au moyen duquel on a pu préparer cet acide consistait à distiller un mélange intime de 1 partie en poids de

Digitized by Google

nitrate de potasse avec 3 parties d'argile ; ce procédé donne pour 1 kilogramme de nitre environ 440 grammes d'acide hydraté. Ce procédé a été abandonné depuis que l'acide sulfurique est devenu commun et à bas prix ; cependant, dans quelques localités de la côte occidentale de l'Amérique du Sud où l'acide sulfurique est rare et cher, on le pratique encore. Pour opérer, on introduit le mélange dans une cornue de grès dont le col se rend dans celui d'un ballon tubulé en verre et luté avec de l'argile ; il faut seulement avoir soin de ménager un peu la chaleur. L'acide nitrique une fois distillé, il reste dans la cornue un silicate d'alumine et de potasse qui est nommé *ciment d'eau-forte*.

Dans les laboratoires on traite le nitrate de potasse ou de soude par l'acide sulfurique, dans une cornue de verre dont le col s'engage dans celui d'un ballon tubulé (*fig.* 17). On introduit le nitre en poudre grossière dans la cornue, puis on verse l'acide au moyen d'un tube à entonnoir, qui pénètre jusque dans la cornue pour que le col ne contienne pas d'acide sulfurique, qui serait entraîné par l'acide nitrique pendant la distillation ; on ferme en partie la tubulure du ballon au moyen d'un entonnoir de verre : on ne doit pas employer de bouchons de liége qui, décomposés par les vapeurs de l'acide, l'altéreraient. On fait arriver un léger courant d'eau froide sur le récipient pour faciliter la condensation des vapeurs. La théorie indiquerait que, pour avoir le meilleur résultat, il faudrait employer pour 1 équivalent de nitre 1 équivalent d'acide sulfurique ; mais, lorsqu'on veut opérer ainsi, la réaction marche bien jusqu'à ce que la moitié du nitre soit décomposée, puis elle s'arrête ; si on chauffe alors plus fortement, la masse fond, puis se boursoufle, et elle dégage d'abondantes vapeurs rouges d'acide hyponitrique résultant de la décomposition de l'autre moitié de l'acide nitrique : l'expérience a montré que, pour réussir complétement, il fallait employer pour 1 équivalent de nitre 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté. Par ce moyen on dégage tout l'acide nitrique, et il reste dans la cornue du bisulfate de potasse.

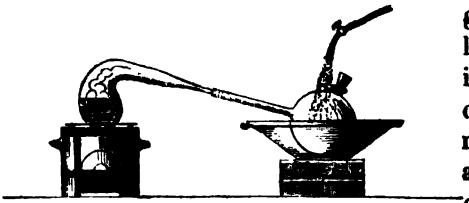


Fig. 17.

$$KO, NO^5 \text{ ou } KO, AzO^5 + 2SO^3, HO = KO, HO, 2SO + NO^5, HO.$$

La réaction n'est cependant pas aussi simple dans l'opération : au

Digitized by Google

commencement, tout l'acide sulfurique, n'étant pas combiné, retient l'eau avec tant d'énergie que l'acide nitrique ne peut en prendre ce qu'il lui en faut; et, comme à la température de la réaction il ne peut exister sans eau, il se décompose en oxygène et acide hyponitrique, ce dernier sous forme de vapeurs rouges : mais, au bout de quelque temps, l'acide sulfurique étant combiné, l'acide nitrique peut prendre son équivalent d'eau; sa décomposition s'arrête et les vapeurs rouges disparaissent. Mais en distillant, l'eau étant libre, l'acide en entraîne plus qu'il ne lui en faut; et, lorsque l'opération tire à sa fin, l'acide qui reste à distiller, n'en trouvant plus assez, se décompose en partie, comme au commencement. Pendant l'opération, la masse est un peu pâteuse, mais ne tarde pas à être tout à fait liquide, et, à la fin, on ne voit plus que quelques bulles fines de vapeurs nitreuses qui se dégagent. Enfin la fusion devient tranquille dès que la décomposition est achevée. La matière qui reste dans la cornue se solidifie et prend un peu l'apparence de la porcelaine; c'est le bisulfate de potasse. L'acide nitrique qui a distillé est coloré par l'acide hyponitrique qui s'y est dissous. Il faut, quand l'opération est terminée, démonter l'appareil, et couler le bisulfate, pendant qu'il est en fusion, sur une plaque ou dans une capsule de platine; autrement on aurait peine à le retirer de la cornue, qui en outre casse souvent pendant le refroidissement de sa masse. Ce sel est souvent employé pour des réactions énergiques, sous l'influence de la chaleur surtout; car il agit alors comme l'acide sulfurique.

On voit par la description de cette opération qu'au commencement et à la fin, le manque d'eau détermine la décomposition d'une partie de l'acide.

Le procédé pratiqué dans les fabriques est exactement le même. On remplace habituellement le nitrate de potasse par celui de soude, qui est à meilleur marché, et qui pour le même poids contient plus d'acide nitrique, l'équivalent de la soude étant plus faible que celui de la potasse. 85 de nitrate de soude équivalent à 101 de nitrate de potasse, et l'on ne prend l'acide sulfurique qu'à 60° du pèse-acide, parce que, contenant plus d'un équivalent d'eau, il n'y a pas autant de décomposition et de perte d'acide nitrique.

Les cornues de verre ne pouvant être de capacité assez grande pour opérer sur de grandes quantités de matières, on les a remplacées par des cylindres de fonte pareils à ceux dont on se sert pour la préparation en grand de l'acide chlorhydrique, et le reste de l'appareil est disposé de la même manière. Nous renvoyons à la description de

Digitized by Google

cette opération, qui sera donnée ci-après. On met un peu d'eau dans chacune des tourilles destinées à la condensation des vapeurs acides.

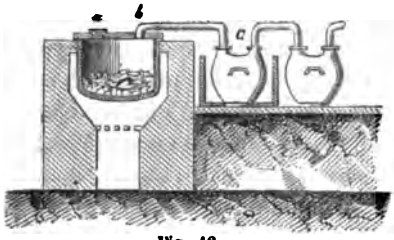


Fig. 18.

Dans quelques usines on a remplacé ces cylindres par des espèces de chaudières en fonte (*fig.* 18), d'une capacité d'environ 1000 litres; on adapte sur ces cylindres un couvercle en grès formant obturateur, et qu'on lute avec un mélange d'argile et de sable. Ce couvercle est percé de deux trous : l'un, *a*, d'un petit diamètre, sert à verser l'acide : on le ferme ensuite avec un bouchon d'argile et de sable; l'autre ouverture, *b*, d'un diamètre d'environ trois décimètres, reçoit un tuyau en grès doublement coudé, qui est destiné à conduire les vapeurs dans les tourilles où elles doivent se condenser, et qui sont au nombre de douze environ : ces tourilles sont réunies par des tuyaux de grès lutés de même avec de l'argile. Ces tourilles n'ont pas besoin de trois tubulures qu'on leur met souvent. Le tube de sûreté est inutile, puisque les tuyaux de communication ne plongent pas dans les tourilles; on évite ainsi une cause de perte de vapeurs. La première tourille, *c*, est ordinairement placée dans une caisse où circule un courant d'eau pour refroidir les vapeurs qui, au sortir de l'appareil, sont à une température élevée.

Dans chaque cylindre on met 100 kilogr. de nitrate de soude et 138 d'acide sulfurique à 60°; on met dans les chaudières 250 kilogr. de nitrate et 325 du même acide.

L'acide obtenu est toujours coloré en jaune par les vapeurs d'acide hyponitrique. Pour le blanchir on le fait bouillir; ces vapeurs se dégagent. L'acide ainsi obtenu marque en général 36° à l'aréomètre de Beaumé. 100 kilogrammes de nitrate de soude produisent ainsi 130 kilogrammes d'acide de cette densité.

Cette décoloration de l'acide ne lui enlève pas les autres corps étrangers, qu'il contient toujours en plus ou moins grande quantité, et qui sont des acides sulfurique et chlorhydrique. Il reste aussi une petite quantité d'acide hyponitrique, malgré l'ébullition; mais on ne cherche pas à l'en débarrasser, si ce n'est pour quelques opérations spéciales : 1° parce qu'il ne nuit pas dans la plupart des cas; 2° parce qu'au bout de peu de temps il s'en produit de nouveau sous l'influence de la lumière.

Digitized by Google

Pour enlever l'acide sulfurique, on ajoute à l'acide nitrique impur du nitrate de baryte ou de plomb, et pour l'acide chlorhydrique du nitrate d'argent; on laisse déposer, puis l'on décante dans une cornue et l'on distille. Mais on peut se passer de ces réactifs en distillant simplement l'acide du commerce. Il est bon de mettre dans la cornue de petits fragments de fil de platine, pour régulariser l'ébullition et éviter les soubresauts. Lorsqu'on a distillé le quart environ de l'acide, on change le récipient. L'acide qui a distillé ainsi peut servir avantageusement afin de faire de l'eau régale, dont on parlera à l'acide chlorhydrique, et ce qui passe après est de l'acide nitrique pur, qui ne doit précipiter ni par le nitrate d'argent ni par celui de baryte; mais, pour ne pas faire d'erreur, il faut étendre l'acide avec de l'eau distillée, car le nitrate de baryte n'est pas soluble dans l'acide nitrique, et l'on pourrait croire impur un acide qui ne le serait pas.

Dans des cas rares où il est nécessaire d'avoir un acide ne contenant pas trace d'acide nitreux, il faut le distiller avec un peu de nitrate d'urée ou de bichromate de potasse; mais il ne faut pas le préparer longtemps d'avance, parce que cet acide se reproduirait par l'action de la lumière.

ACIDE NITRIQUE anhydre, AzO^5 ou NO^5.

L'acide nitrique ordinaire se décomposant quand on veut lui enlever son eau, on pensait qu'il ne pouvait exister sans y être combiné. Cette conclusion était un peu forcée; car on savait que l'acide sulfurique hydraté est dans le même cas, et que cependant l'acide sulfurique anhydre, c'est-à-dire sans eau, existe.

M. H. Deville est parvenu à l'obtenir l'acide nitrique anhydre, et l'a étudié. Cet acide est solide, et sous forme de gros cristaux incolores qui sont des prismes à base rhomboïdale, solubles dans l'eau, sans décomposition et produisant de la chaleur, car il y a combinaison, et non pas seulement dissolution. Il fond vers + 30°, et bout à + 50° en se décomposant en partie, ce qui produit d'épaisses vapeurs rouges; il se décompose quelquefois spontanément avec explosion. Il détruit facilement les matières organiques.

Pour le préparer, on décompose le nitrate d'argent fondu et parfaitement sec par un courant de gaz chlore à la température de + 95°. Une fois commencée, la réaction continue; et il faut éviter

Digitized by Google

que la température ne s'élève trop. Il y a toujours une portion de l'acide qui se décompose : on conduit les vapeurs rouges dans un mélange réfrigérant. Il se dégage en même temps de l'oxygène. On sépare les cristaux de la partie liquide, puis on les dessèche par un courant de gaz acide carbonique sec; on les conserve ensuite dans des tubes fermés aux deux bouts à la lampe d'émailleur. Tout l'appareil est en verre composé de diverses parties soudées; car on ne peut employer ni bouchons ni ligatures, qui décomposeraient cet acide. Dans cet état, l'acide nitrique est si instable qu'il est sans usage, même dans les laboratoires. Il n'en est pas de même de celui qui est hydraté.

Les usages de l'acide nitrique dans les arts sont très-multipliés : il intervient dans la fabrication de l'acide sulfurique; il sert à préparer l'eau régale, qui seule peut dissoudre certains corps, l'or, le platine et la plupart des métaux qui l'accompagnent; il transforme l'amidon en acide oxalique; il sert, sous le nom d'*eau forte*, pour la gravure sur cuivre et pour le décapage des surfaces métalliques; il produit la poudre-coton, le collodion, et, dans les laboratoires, c'est un des agents les plus importants; on en consomme près de 5 millions de kilogrammes par an.

Pour les différentes applications que l'on en fait, il ne doit pas être toujours au même degré de concentration, c'est-à-dire qu'il ne doit pas toujours avoir la même quantité d'eau. Or, comme son prix doit dépendre de la quantité d'acide réel qu'il contient, on se sert d'un aréomètre imaginé par Beaumé, que l'on nomme *pèse-acide*, qui sert pour tous les acides, et au moyen duquel on apprécie leur richesse. On a de plus construit des tables qui indiquent les densités et les richesses correspondantes à chaque degré de ces instruments, et qui sont d'un usage facile autant qu'utile.

TABLE DES DENSITÉS DE L'ACIDE NITRIQUE.

Densité.	Acide sec pour 100.	Acide liquide à 1,500 pour 100.	Densité.	Acide sec pour 100.	Acide liquide à 1,500 pour 100.
1,5000	79,700	100	1,4880	75,715	95
1,4980	78,903	99	1,4850	74,918	94
1,4960	78,106	98	1,4820	74,121	93
1,4940	77,309	97	1,4790	73,324	92
1,4910	76,512	96	1,4760	72,527	91

Digitized by Google

Densité.	Acide sec pour 100.	Acide liquide à 1,500 pour 100.	Densité.	Acide sec pour 100.	Acide liquide à 1,500 pour 100.
1,4730	71,730	90	1,2644	35,865	45
1,4700	70,933	89	1,2583	35,068	44
1,4670	70,136	88	1,2523	34,271	43
1,4640	69,339	87	1,2462	33,474	42
1,4600	68,542	86	1,2402	32,677	41
1,4570	67,745	85	1,2341	31,880	40
1,4530	66,948	84	1,2277	31,088	39
1,4500	66,155	83	1,2212	30,286	38
1,4460	65,354	82	1,2148	29,489	37
1,4424	64,557	81	1,2084	28,692	36
1,4385	63,760	80	1,2019	27,895	35
1,4346	62,963	79	1,1958	27,098	34
1,4306	62,166	78	1,1895	26,301	33
1,4269	61,369	77	1,1833	25,504	32
1,4228	60,572	76	1,1770	24,707	31
1,4189	59,775	75	1,1709	23,900	30
1,4147	58,978	74	1,1648	23,113	29
1,4107	58,181	73	1,1587	22,316	28
1,4065	57,384	72	1,1526	21,517	27
1,4023	56,587	71	1,1465	20,722	26
1,3978	55,790	70	1,1403	19,925	25
1,3945	64,993	69	1,1345	19,128	24
1,3882	54,196	68	1,1286	18,331	23
1,3833	53,399	67	1,1227	17,534	22
1,3783	52,602	66	1,1168	16,737	21
1,3732	51,805	65	1,1109	15,940	20
1,3681	51,068	64	1,1051	15,143	19
1,3630	50,211	63	1,0993	14,346	18
1,3597	49,414	62	1,0935	13,549	17
1,3429	48,617	61	1,0878	12,752	16
1,3477	47,820	60	1,0821	11,955	15
1,3427	47,023	59	1,0764	11,158	14
1,3376	46,225	58	1,0708	10,361	13
1,3323	45,429	57	1,0651	9,564	12
1,3270	44,632	56	1,0595	8,767	11
1,3216	43,835	55	1,0540	7,970	10
1,3163	43,038	54	1,0485	7,173	9
1,3110	42,241	53	1,0430	6,376	8
1,3056	41,444	52	1,0375	5,579	7
1,3001	40,647	51	1,0320	4,782	6
1,2947	39,850	50	1,0267	3,985	5
1,3887	39,053	49	1,0212	3,188	4
1,2826	38,256	48	1,0159	2,391	3
1,2765	37,459	47	1,0106	1,594	2
1,2705	36,662	46	1,0053	0,797	1

Digitized by Google

ACIDE HYPONITRIQUE ou **Hypoazotique**, Az O^4 ou NO^4 = 46 ou 557.

Cet acide, connu depuis aussi longtemps que l'acide nitrique, était désigné par le nom de *vapeurs rutilantes*, en raison de leur couleur rouge, et sous celui de *vapeurs nitreuses*. C'est un liquide incolore à la température de — 20°; mais, dans ce cas, il contient un peu d'eau. S'il est absolument anhydre, il cristallise à — 9°, sous forme de prismes. Il se colore d'autant plus que sa température s'élève davantage : à 0° il est jaune; à + 10° il est rouge. Il entre en ébullition à + 22°, et répand des vapeurs rouges tellement intenses qu'elles interceptent presque la lumière. La tension de sa vapeur est donc très-grande; et on doit le conserver ou dans des tubes fermés à la lampe, ou dans des flacons à l'éméri bouchant parfaitement et dont on maintient le bouchon par une pression; il faut en outre le placer dans un endroit dont la température ne s'élève pas. La densité de l'acide liquide est 1,451; celle de la vapeur, 1,7. — C'est un des corps les plus oxydants; il attaque la peau plus vivement encore que l'acide nitrique; il réagit fortement sur le soufre, le phosphore; il décompose les acides sulfhydrique et sélénhydrique en brûlant leur hydrogène : le soufre, le sélénium, sont mis en liberté; il n'agit pas, au contraire, sur les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

L'action de l'eau sur cet acide est remarquable; elle le décompose toujours mais différemment, suivant que l'on emploie beaucoup ou peu de ce liquide; si l'on met peu d'eau, il se forme de l'acide nitrique, et de l'acide nitreux qui reste dissous dans l'acide nitrique et le colore en bleu. L'eau n'intervenant que comme dissolvant, nous la représenterons par son symbole Aq. L'équation suivante montre la réaction :

Aq + 2 AzO^4 ou 2 NO^4; ce qui revient à N^2O^8 = Aq + NO^5 + NO^3. Il n'y a pas de dégagement de gaz; mais, si l'on met beaucoup d'eau, il se produit un gaz qui est du bioxyde d'azote ou de nitrogène, dont la formule est NO^2. Voici l'équation qui représente la réaction :

Aq + 3 NO^4, c'est-à-dire N^3O^{12} = Aq + NO^2 + 4 NO^5, c'est-à-dire N^2O^{10}. Or N^2O^{10} + NO^2 = N^3O^{12} ou 3 NO^4.

Ces deux réactions jouent un rôle nécessaire dans la fabrication

Digitized by Google

de l'acide sulfurique par les chambres de plomb; elles sont donc très-importantes à connaître et à retenir.

L'acide hyponitrique se dissout dans l'acide nitrique en quantité d'autant plus considérable que ce dernier est d'une densité plus grande, et la coloration augmente avec la quantité dissoute.

L'acide nitrique d'une densité de 1,15 n'est pas coloré.
— — de 1,32 est coloré en vert-bleuâtre.
— — de 1,41 est coloré en jaune.
— — de 1,51 est coloré en brun-rouge.

Lorsqu'on veut le combiner avec les bases, il ne produit pas d'hyponitrates, mais un mélange de 1 équivalent de nitrate avec 1 de nitrite; il faut donc prendre 2 équivalents de l'acide et 2 équivalents de la base. Lorsqu'on veut désigner une base quelconque, on se sert du symbole R représentant un métal, et, en général, la base RO, ou R^2O^3 : $2NO^4 + 2RO = RO,NO^5 + RO,NO^3$.

C'est pourquoi quelques chimistes pensent que ce n'est pas un acide simple, mais copulé, c'est-à-dire résultant de l'union de 1 équivalent d'acide nitrique avec 1 équivalent d'acide nitreux : $NO^5 + NO^3$. D'autres chimistes supposent que c'est une combinaison de 1 équivalent de bioxyde de nitrogène avec 2 d'acide nitrique : $NO^2 + 2NO^5$. Cependant cette opinion semble moins facile à admettre que la première.

L'acide hyponitrique est composé, en volume, de 2 de nitrogène et de 4 d'oxygène, et en poids, de

Nitrogène.	30,44
Oxygène.	69,56
	100,00

Pour obtenir cet acide, on dessèche complétement du nitrate de plomb, que l'on a soin de pulvériser très-fin parce que ce sel décrépite fortement, puis on l'introduit dans une petite cornue de verre, *a*, dont la panse a été recouverte de terre à four : ce lut est destiné à soutenir la cornue, que l'on doit chauffer au rouge. On adapte à la cornue un tube convenablement recourbé et effilé à l'extrémité verticale *b* (*fig.* 19). Ce tube, qui sert de récipient, doit être séché, ainsi que la cornue, avant que

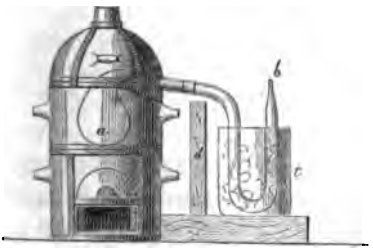


Fig. 19.

Digitized by Google

l'appareil soit monté; on le dispose dans un vase *c*, au milieu d'un mélange réfrigérant, composé de glace pilée et de sel marin. La cornue est placée dans un fourneau à réverbère. Entre le fourneau et le vase on place debout une brique *d*, pour préserver le mélange du rayonnement du fourneau : la chaleur rouge sombre, à laquelle on chauffe la cornue, décompose le nitrate de plomb; l'acide nitrique se dedouble en 1 équivalent d'acide hyponitrique et 1 d'oxygène, qui se dégagent. Les vapeurs acides rouges se condensent dans le tube en un liquide jaunâtre; l'oxygène seul s'échappe : préparé de cette manière, il contient toujours un peu d'eau, et ne cristallise pas. Il reste de l'oxyde de plomb dans la cornue.

$$PbO, NO^5 = PbO + NO^4 + O.$$

Pour l'obtenir cristallisé, M. Peligot a, dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, fait arriver du gaz bioxyde de nitrogène et de l'oxygène parfaitement purifiés et desséchés au moyen de l'acide phosphorique anhydre. Lorsqu'on fait fondre ces cristaux, ils ne se reforment pas.

ACIDE NITREUX ou **Azoteux**, AzO^3 ou NO^3 = 38 ou 475.

On ne connaît pas cet acide à l'état de pureté, et libre, d'une manière certaine; on a déduit sa composition de l'analyse des nitrites qui sont bien connus et définis; il est souvent mêlé avec d'autres produits nitreux; il est très-peu stable; l'eau le décompose en acide nitrique et bioxyde de nitrogène.

$$Aq + 3\,NO^4 + Aq = 2\,NO^5 + NO^2.$$

L'acide nitreux joue un rôle analoge à celui de l'acide hyponitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique; ce n'est que par là que ce corps a quelque importance.

BIOXYDE DE NITROGÈNE ou **d'Azote**, AzO^2 ou NO^2 = 30 o 375. 1 litre pèse 1gr,350.

Le bioxyde de nitrogène est un gaz incolore; sa densité est 1,039. On ne peut savoir s'il a une saveur et une odeur, parce que, dès qu'il est en contact avec l'air, il en absorbe l'oxygène et se transforme en vapeurs rouges qui sont, soit de l'acide nitreux, s'il y a peu d'air,

Digitized by Google

soit de l'acide hyponitrique, s'il y en a un excès. Cette propriété d'absorber instantanément l'oxygène avait fait proposer par Gay-Lussac de l'employer pour l'analyse de l'air; elle distingue ce gaz de tous les autres. La chaleur rouge ne le décompose pas; mais une série d'étincelles électriques le transforme en nitrogène et acide nitrique. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il n'est pas acide, car il ne rougit pas la teinture bleue du tournesol; ce que font les acides hyponitrique et nitreux. Quand on le met en contact avec un excès d'air et une dissolution alcaline, il ne se produit, malgré cet excès, que de l'acide nitreux qui forme un nitrite. Il n'est pas inflammable; il n'entretient ni la combustion ni la respiration. Un charbon incandescent s'y éteint; le soufre, de même; mais le phosphore, une fois enflammé, continue d'y brûler. Quand on le mêle avec l'hydrogène, il brûle avec une flamme verte, et si, au lieu de l'enflammer, on le fait passer sur de l'éponge à platine, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque : le peroxyde de fer produit le même effet à chaud. Ce gaz est absorbé par les sels de protoxyde de fer, qui prennent une couleur brune: on se sert de cette propriété pour le séparer des gaz auxquels il peut être mêlé. Dans cette circonstance, le bioxyde de nitrogène se comporte comme l'oxygène pourrait le faire : 2 équivalents de ce protoxyde en absorbent 1 de bioxyde, et l'on a $2\,FeO + NO^2 = Fe^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ NO^2 \end{matrix} \right.$ analogue pour la constitution au sesquioxyde de fer, Fe^2O^3 ou $Fe^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ O \end{matrix} \right. NO^2$ remplaçant O; il joue donc le rôle d'un corps simple ou d'un radical. Tous les corps composés qui se comportent ainsi sont désignés par le nom de radicaux composés. L'acide hyponitrique se comporte de même dans quelques circonstances. Le bioxyde de nitrogène se dissout dans l'acide nitrique avec les mêmes phénomènes de coloration que ceux qui sont produits par l'acide hyponitrique, suivant la concentration de l'acide. Les autres acides hydratés peuvent dissoudre ce gaz; ils produisent ainsi des combinaisons particulières peu stables, car l'eau suffit pour en dégager le bioxyde.

Nous avons vu que le bioxyde de nitrogène pouvait produire par son mélange avec l'oxygène, suivant la quantité de ce dernier corps, soit de l'acide nitreux, soit de l'acide hyponitrique, c'est ainsi qu'il est un des agents de la fabrication de l'acide sulfurique.

Il est composé de 2 volumes de nitrogène et 2 volumes d'oxygène, sans condensation, puisque les deux gaz sont en volumes égaux.

Digitized by Google

En poids, il contient :

Nitrogène.	46,67
Oxygène.	53,33
	100,00

Pour l'obtenir, on décompose l'acide nitrique par un métal, cuivre, mercure ou argent. Il ne faut pas prendre un métal qui décompose l'eau sous l'influence des acides; c'est le cuivre qu'on choisit comme le moins cher : on le prend en copeaux provenant des planeurs de cuivre qui préparent les planches de ce métal pour la gravure. On les introduit dans un flacon à tubulure : au col on dispose un tube terminé en haut par un entonnoir et effilé en bas; à la tubulure se trouve un tube à recueillir les gaz (voir la *fig.* 1). On remplit le flacon d'eau au tiers environ, puis, par le tube à entonnoir, on ajoute de l'acide nitrique. L'action ne tarde pas à se manifester par des vapeurs rouges qui résultent de la combinaison de bioxyde produit avec l'oxygène de l'air qui se trouvait dans le flacon; et comme l'acide hyponitrique qui en résulte est soluble dans l'eau, on ne voit pas le gaz se dégager, tant que les vapeurs rouges se produisent. Mais, dès que tout l'oxygène a été absorbé, le gaz se décolore, et le dégagement commence, entraînant le nitrogène de l'air qui restait. La réaction donne en outre du nitrate de cuivre, qui reste en dissolution dans l'eau, ainsi qu'on le voit par l'équation :

$$Aq + 3\,Cu + 4\,NO^5HO = Aq + 3\,(CuO, NO^5) + No^2 + 4\,HO.$$

Il vaut mieux mettre peu que beaucoup d'acide : l'opération marche plus lentement, il est vrai; mais, si l'on employait beaucoup d'acide pour peu d'eau, la réaction donnerait en même temps du protoxyde de nitrogène, du nitrogène, et quelquefois des vapeurs rouges et de l'ammoniaque en même temps. On évite cet accident en employant le mercure ou l'argent et l'acide faible.

PROTOXYDE de NITROGÈNE ou **d'azote**, AzO ou NO = 22 ou 275.
1 litre pèse 1gr,984.

Le protoxyde de nitrogène est un gaz qui a été découvert par Priestley en 1776; il est incolore, inodore; il a une saveur légèrement sucrée : sa densité est 1,527, soumis à un abaissement de température de 0°, sous une pression de 30 atmosphères, M. Faraday le liquéfia en 1823; il peut même être solidifié : ce n'est donc pas un

Digitized by Google

gaz permanent comme ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. Il entretient la combustion presque aussi bien que l'oxygène. Quand on plonge dans ce gaz une allumette dont on a éteint la flamme, mais dont le charbon est encore rouge, elle se rallume. Il n'est pas tout à fait impropre à la respiration, les animaux peuvent y vivre pendant un certain temps; mais il cause une sorte d'ivresse et de gaieté particulière : cette espèce d'action a été découverte par H. Davy en 1800. Il est décomposé par la chaleur rouge en oxygène et en nitrogène : 2 volumes de ce gaz donnent 2 volumes de nitrogène et 1 d'oxygène; il y a donc condensation, phénomène qui se présente toutes les fois, ainsi que nous l'avons fait observer, que les gaz se combinent en volumes inégaux.

L'eau en dissout la moitié de son volume, et l'alcool 1 $\frac{1}{2}$ fois. On peut l'analyser, soit en le faisant détoner avec de l'hydrogène, ans un eudiomètre, au moyen de l'étincelle électrique ; on met alors volumes égaux des deux gaz, et l'on a la réaction suivante :

$$\underset{2\text{ vol.}}{NO} + \underset{2\text{ vol.}}{H} = \underset{2\text{ vol.}}{N} + HO, \text{ qui représente 2 vol. de vapeur;}$$

soit au moyen du potassium, dans une cloche courbe que l'on chauffe (*fig.* 20.) avec une lampe à esprit-de-vin. Le potassium brûle par l'oxygène du gaz qui est absorbé entièrement; le potassium devant être en excès, il reste le nitrogène. La cloche courbe est plongée dans le mercure, et non dans l'eau, qui est décomposée par le potassium.

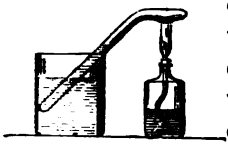


Fig. 20.

Ces deux modes d'analyse donnent les mêmes résultats pour la composition de ce gaz, c'est-à-dire qu'un volume contient 1 volume de nitrogène et $\frac{1}{2}$ d'oxygène, ou, en poids :

Nitrogène. . .	63,67
Oxygène. . .	36,33
	100,00

Protoxyde de nitrogène liquide.—Il est incolore, transparent, très-mobile, quoique ne pouvant être obtenu dans cet état qu'au moyen d'une pression de 30 atmosphères, à la température de 0°. Une fois obtenu, il peut être conservé pendant un certain temps à l'air, parce qu'en s'évaporant il produit un abaissement de température si considérable, que la tension de sa vapeur est presque détruite. Cette température est beaucoup plus basse que celle produite par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, qui est de — 78°, ainsi que

Digitized by Google

l'a observé M. Faraday, puisque ce mélange, qui congèle presqu'instantanément le mercure, fait entrer en ébullition le protoxyde de nitrogène liquide.

Lorsqu'on active son évaporation en le mettant sous le récipient d'une machine pneumatique, M. Despretz a observé que l'abaissement de température était capable de donner à l'alcool une consistance assez visqueuse pour qu'en renversant le tube qui le contient il ne puisse couler; le protoxyde de nitrogène se solidifie en même temps, partie sous forme de neige, partie sous forme de cristaux transparents. Le même observateur a vu que ce protoxyde, placé dans une capsule de platine chauffée au rouge, prenait, comme l'eau, l'état sphéroïdal, et s'évaporait plus lentement qu'à la température ordinaire.

L'eau mise en contact avec ce liquide se congèle à l'instant, et le protoxyde s'évapore si instantanément qu'il y a explosion : aussi ne doit-on opérer que sur de petites quantités. Si on y projette un charbon rouge, il y brûle vivement; mais, s'il est éteint et froid, il s'y conserve, le soufre et le phosphore de même. Le mercure s'y solidifie à l'instant : en jetant en même temps un charbon rouge, il brûle, et on a ainsi congélation au-dessous du liquide, incandescence au-dessus. Au moment où le mercure y tombe, il produit le bruit d'un fer rouge qu'on plonge dans l'eau. Tout autre métal agit de même.

La préparation du protoxyde de nitrogène se fait en chauffant dans une cornue de verre du nitrate d'ammoniaque qui doit avoir été préalablement fondu. Il faut ménager la chaleur dès que la décomposition commence, parce qu'autrement les tubes de dégagement ne suffiraient pas pour débiter la masse de gaz produite, et il pourrait y avoir explosion de l'appareil. La réaction est très-simple; il se forme de l'eau et du protoxyde de nitrogène : $NH^3, HO, NO^5 = 4\,HO + 2\,NO$.

Le gaz est rarement pur, l'acide nitrique du commerce contenant toujours un peu d'acide chlorhydrique; le nitrate d'ammoniaque est toujours mêlé de plus ou moins de chlorhydrate; il y a formation de chlore qui peut être absorbé en faisant passer le gaz dans un flacon laveur contenant une dissolution de potasse; en outre, si l'on fait marcher l'opération trop rapidement, il se produit une décomposition partielle du gaz, d'où il résulte du nitrogène et du bioxyde, et même quelquefois de l'acide hyponitrique en vapeur rouge.

Le protoxyde de nitrogène se produit aussi dans la préparation du

Digitized by Google

bioxyde, comme nous l'avons fait observer, quand la réaction est trop vive.

MM. Reiset et Millon ont remarqué que, si l'on mêle le nitrate d'ammoniaque avec de l'éponge de platine, il ne se produit plus de protoxyde, mais seulement de l'eau de l'acide nitrique et du nitrogène.

Pour l'obtenir liquide, M. Faraday le refroidit et le comprime par lui-même à mesure qu'il se dégage. L'appareil consiste en un tube épais et très-solide, fermé par une extrémité et courbé : on y introduit le nitrate fondu et mis en petits fragments ; puis on ferme à la lampe l'extrémité qu'on avait laissée ouverte pour l'introduction du sel : on le passe à cheval sur un support *a* (*fig.* 21) ; on plonge l'extrémité *c* du tube, qui doit servir de récipient, dans un vase contenant de la glace pilée et du sel ; on chauffe au moyen d'une lampe à esprit-de-vin la partie *b* du tube qui contient le sel : la décomposition s'opère, mais le gaz, ne pouvant s'échapper, se comprime, et vient se condenser en *c* sous forme liquide.

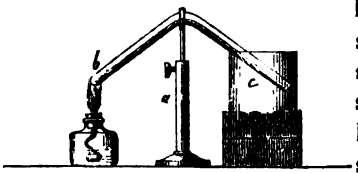


Fig. 21.

C'est au moyen de cet appareil si simple que M. Faraday est parvenu à liquéfier un assez grand nombre de gaz. Mais on ne peut ainsi en obtenir que des quantités trop petites pour les soumettre à de nombreuses expériences. M. Natterer, à Vienne, a imaginé un appareil dans lequel un réservoir solide, pareil à celui des fusils à vent, permet d'en préparer une assez grande quantité. Le même appareil peut servir à liquéfier la plupart des autres gaz coercibles. M. Bianchi en a construit un sur les mêmes principes : modifié un peu d'après les conseils de M. Dumas, il permet d'en obtenir encore plus. Cet appareil sera décrit quand il s'agira de l'acide carbonique.

Le gaz est préparé d'avance et purifié pendant la préparation ; on le reçoit dans un gazomètre. Un tube de caoutchouc vulcanisé, partant du gazomètre, communique avec l'une des tubulures d'un flacon plein de ponce humectée d'acide sulfurique pour le sécher ; un autre tuyau pareil au premier, partant de l'autre tubulure, s'adapte à l'ouverture d'un grand sac en étoffe imperméable : lorsqu'il est rempli on ferme son robinet, et par son tuyau en caoutchouc on le met en communication avec le corps d'une pompe aspirante et foulante qui comprime le gaz dans le récipient, disposé en forme de

Digitized by Google

bouteille en fer forgé, d'une épaisseur capable de résister à une pression d'au moins 600 atmosphères; l'intérieur est doublé en cuivre, pour éviter la coloration résultant de l'altération du fer par la liquéfaction de certains gaz. Ce récipient est placé au milieu d'un vase servant de réfrigérant, dans lequel on met de la glace; et l'eau produite par sa fusion coule sur la partie supérieure du corps de pompe, qui, sans cette précaution, s'échaufferait considérablement par le frottement du piston. Le récipient, ayant une capacité d'environ $\frac{1}{8}$ de litre, permet d'en préparer une assez grande quantité pour multiplier les expériences.

Ce produit n'offre aucune application dans les arts.

COMBINAISON DU NITROGÈNE OU AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

AMMONIAQUE, AzH^3 ou NH^3 = 17 ou 212,5.
1 litre pèse 0 g, 768.

L'ammoniaque était connu dès avant 1756, puisque Macquer en fait mention à cette époque; mais on n'en connaissait pas la composition; on le désignait sous le nom d'*alcali volatil*, qui est encore en usage dans les pharmacies et le commerce. Le nom d'*ammoniaque* lui vient d'un sel d'où on le retirait exclusivement jadis et qui venait d'Égypte sous le nom de *sel ammoniac*. D'après la nomenclature on aurait dû le nommer *hydrogène azoté* ou *nitrogéné;* mais le nom usuel a prévalu, comme ceux d'*eau*, de *potasse*, de *soude*, etc., qui étaient dans le langage ordinaire.

C'est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante, vive, qui le caractérise : l'ammoniaque ne se trouve qu'en très-faible quantité dans l'air, et il s'en produit à chaque instant par suite de la décomposition des matières organiques. Certains oxydes de fer et de manganèse en contiennent; la rouille qui se forme sur les instruments en fer et en acier en contient souvent, ainsi que l'a observé Vauquelin. Jusqu'à cette découverte, on croyait que cette ammoniaque ne pouvait provenir que de la décomposition du sang, résultat d'un crime, et peut-être cette circonstance a-t-elle fait quelquefois condamner un innocent. Il se forme aussi de l'ammoniaque par la respiration des animaux. On peut liquéfier ce gaz en le soumettant à un grand abaissement de température ou à une forte pression; on peut même le solidifier. Il n'entretient ni la respiration des animaux

Digitized by Google

ni la combustion; il n'est pas inflammable à l'air, mais on peut le faire brûler dans l'oxygène : il donne alors une flamme jaune. Quand on le mêle à une quantité convenable d'oxygène dans un flacon, on peut faire détoner le mélange en approchant la flamme d'une bougie. Sa densité est 0,596.

L'ammoniaque est décomposée par l'étincelle électrique en nitrogène et hydrogène. A chaque étincelle qui traverse le gaz, une petite portion se décompose, et l'on voit le volume augmenter graduellement; mais on ne peut en décomposer ainsi qu'une partie. La chaleur rouge le décompose de même.

Ce gaz a une réaction alcaline très-énergique; il verdit le sirop de violettes, brunit la teinture jaune de curcuma, ramène au bleu celle de tournesol qui a été rougie par un acide : c'est cette propriété qui l'avait fait nommer *alcali volatil*. Si on en approche le bouchon d'un flacon d'acide chlorhydrique, il se produit immédiatement d'épaisses vapeurs blanches.

L'ammoniaque est très-soluble dans l'eau, qui en prend environ 609 fois son volume; aussi ce gaz ne peut-il être recueilli que sur le mercure. Si une éprouvette pleine de ce gaz parfaitement pur est mise en contact avec l'eau, celle-ci s'y précipite avec une telle violence que presque toujours le vase est brisé : aussi est-il bon, quand on veut répéter cette expérience, d'envelopper l'éprouvette au moins à sa partie supérieure. Cette solubilité pourrait faire supposer une affinité très-grande entre les deux corps; il n'en est rien cependant : aussi ce gaz ne répand-il pas de fumée à l'air, et sa dissolution exposée à l'air finit par perdre toute son ammoniaque. L'eau chargée de ce gaz est moins dense que l'eau pure; la dissolution saturée a une pesanteur spécifique de 0,58.

TABLE DES DENSITÉS DE L'AMMONIAQUE.

Pesanteur spécifique.	Ammoniaque.	Eau.
0,8750	32,50	67,50
0,8875	29,25	70,75
0,9000	26,00	74,00
0,9054	25,37	74,00
0,9166	22,07	77,63
0,9255	19,54	80,46
0,9326	17,52	82,48
0,9385	15,88	84,12
0,9435	14,53	85,47
0,9476	13,46	86,54

Digitized by Google

Pesanteur spécifique.	Ammoniaque.	Eau.
0,9513	12,40	87,60
0,9545	11,56	88,44
0,9573	10,82	89,18
0,9597	10,17	89,83
0,9619	9,60	90,40
0,9692	9,50	90,50

Préparation. — Pour obtenir ce gaz on pulvérise du sel ammoniac et de la chaux séparément; puis on les mêle en parties égales, et l'on introduit le tout dans un petit matras auquel on adapte un tube recourbé pour recueillir le gaz sur une cuve à mercure (*fig.* 22). Quand on a introduit le mélange dans le matras, on met par-dessus une couche de chaux en poudre, qui est destinée à absorber l'eau qui se dégage pendant l'opération. La chaux se décompose, l'acide chlorhydrique aussi; il se forme de l'eau; le chlore s'unit au calcium; l'ammoniaque se dégage; $NH^3, HCl + CaO = HO + CaCl + NH^3$.

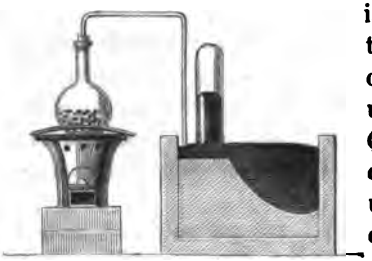


Fig. 22.

C'est surtout à l'état de dissolution dans l'eau, ou d'ammoniaque liquide, qu'on l'emploie : pour cela on introduit le mélange dans une cornue de grès à la suite de laquelle on dispose une suite de flacons à deux tubulures; c'est ce que l'on nomme un appareil de Woulf (*fig.* 23). La cornue de grès *a* est placée au milieu d'un fourneau à réverbère on y adapte un tube de sûreté *b* plongeant au fond du premier flacon qui ne contient que très-peu d'eau, et qui, destiné à retenir les impuretés entraînées par le gaz, est nommé *flacon laveur*. On dispose dans le col un tube *c*, droit, qui plonge de 2 millimètres environ dans le liquide; de l'autre, part un tube à deux angles droits, qui ne dépasse le bouchon que de quelques millimètres, et dont l'autre branche plus longue se rend au fond du second flacon rempli d'eau à moitié, et disposé d'ailleurs

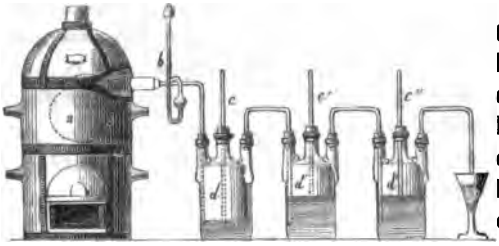


Fig. 23.

Digitized by Google

comme le premier. A la suite on en met un troisième pareil, et le dernier tube plonge dans l'eau d'un vase quelconque destiné seulement à faire pression; le troisième flacon est rempli d'eau à moitié, comme le second. Les tubes droits *c*, *c'*, *c''*, sont destinés à établir une communication avec l'atmosphère, pour que l'équilibre de pression puisse toujours s'établir et faire éviter l'absorption, c'est-à-dire le passage du liquide d'un flacon dans celui qui le précède, par suite d'un changement dans l'élasticité du gaz : c'est pourquoi on les nomme *tubes de sûreté*. Lorsque tout l'air qui se trouvait dans la capacité vide de la cornue et du premier flacon est expulsé, le gaz qui arrive est entièrement retenu, jusqu'à ce que l'eau en soit saturée. Pendant la dissolution du gaz, la température s'élève, et le volume augmente d'un tiers environ : la dissolution d'ammoniaque étant plus légère que l'eau, les tubes abducteurs *d*, *d'*, *d''*, doivent plonger au fond des flacons.

L'ammoniaque liquide est incolore; son odeur est celle du gaz; toutes ses propriétés chimiques sont les mêmes; sa saveur est très-caustique; il se solidifie à — 40°, mais sans cristallisation distincte : l'état est même plutôt pâteux que solide. Ce n'est qu'à l'état liquide qu'on l'emploie comme réactif, dans les laboratoires et dans les arts; pour la préparation de l'orseille on en consomme de grandes quantités. Ses usages pour la médecine sont, à l'extérieur, pour faire des frictions, surtout en le combinant à des huiles grasses, comme celle d'amandes douces; à l'intérieur, on en met quelques gouttes dans de l'eau pour faire boire, afin de dissiper les accidents de l'ivresse. Pour les animaux qui sont empansés, c'est-à-dire gonflés après avoir mangé de la luzerne ou du trèfle verts, on mêle de l'ammoniaque liquide avec quatre fois son volume d'eau pour leur en faire prendre quelques cuillerées : cette liqueur, étant alcaline, absorbe les gaz sulfhydrique ou carbonique qui se sont développés en grande quantité, et le gonflement disparait. On l'a employée aussi comme vésicant dans des cas urgents.

La composition de l'ammoniaque peut être déterminée avec la plus grande exactitude en décomposant ce gaz au moyen d'une série d'étincelles électriques que l'on fait passer à travers, dans un eudiomètre convenablement disposé sur le mercure. Le gaz est mesuré exactement avant l'expérience : lorsqu'on la termine, on fait passer de nouveau le gaz dans le tube gradué qui a servi à le mesurer; on examine le volume qui s'est produit, puis on y introduit un peu d'eau, et l'on agite pour faciliter la dissolution

Digitized by Google

du gaz qui a échappé à la décomposition. On examine de nouveau le volume : sa diminution représente la quantité d'ammoniaque non décomposée, le reste est le produit de la décomposition de l'autre portion du gaz, et l'on voit que ce volume est double de celui de l'ammoniaque qui l'a produit; il est de plus sans odeur, sans saveur, et ne réagit plus sur le sirop de violette. Ce mélange est inflammable : son analyse par l'eudiomètre montre qu'il contient 75 pour 100 d'hydrogène et 25 de nitrogène. Les analyses faites par d'autres procédés donnent exactement les mêmes résultats. L'ammoniaque est donc composée de 3 volumes d'hydrogène et de 1 de nitrogène condensés en 2 volumes, et en équivalents 6 volumes du premier, et 2 du second en 4 volumes; ce qui donne en poids :

Nitrogène. . .	82,41
Hydrogène. .	17,59
	100,00

PRÉPARATION DE L'AMMONIAQUE LIQUIDE EN GRAND.

Dans beaucoup de réactions naturelles l'ammoniaque prend naissance : ainsi le fer en se rouillant en produit; les matières organiques nitrogénées, par suite de leur décomposition, en fournissent toujours une quantité considérable : les secrétions des animaux, l'urine principalement, sont dans ce cas, etc.

Dans les réactions résultant de certaines opérations chimiques il s'en produit aussi, et ce cas se présente toutes les fois que de l'hydrogène et du nitrogène se trouvent en présence à l'état naissant : la distillation des matières contenant du nitrogène libre ou combiné, comme la houille quand on produit le gaz d'éclairage, les os pour obtenir le noir animal, en donnent une quantité considérable, et c'est presque toujours aux produits de ces distillations que les arts ont recours pour obtenir l'ammoniaque dont l'industrie a besoin, ainsi qu'à l'urine putréfiée, recueillie à cette intention dans les dépôts de vidange, sous le nom d'*eaux vannes*.

Dans ces produits divers l'ammoniaque n'est pas libre, mais toujours combinée à de l'acide carbonique principalement, et à un peu d'acide sulfhydrique, dont il faut la séparer.

Nous donnons ci-après le dessin de l'appareil employé par M. Mallet pour retirer l'ammoniaque des eaux du gaz d'éclairage (*fig.* 24).

Digitized by Google

APPAREIL DE M. MALLET

POUR RETIRER L'AMMONIAQUE DES EAUX DU GAZ D'ÉCLAIRAGE.

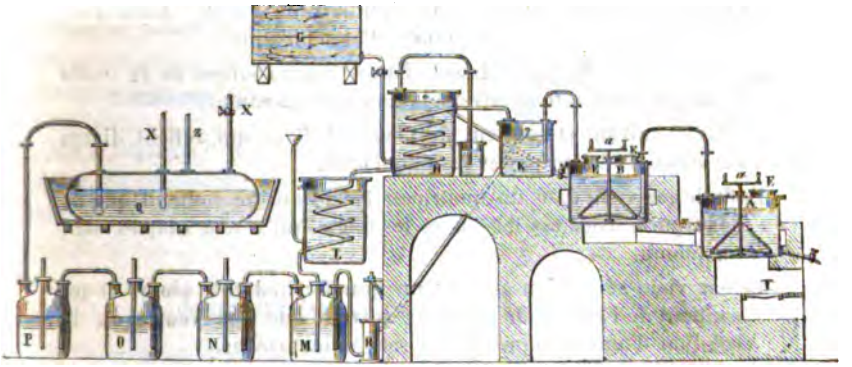


Fig. 24.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

A, B Chaudières de 1,200 litres de 1m, 35 de diamètre.

C Agitateur porté sur une crapaudine D'; on le fait mouvoir de temps en temps par un ouvrier.

E Trou d'homme pour le nettoyage.

F Ouverture pour placer un entonnoir et introduire un lait de chaux.

G Réservoir à eau ammoniacale.

Elle vient passer dans H, puis arrive dans B, après s'être déjà échauffée au contact de H du serpentin.

Quand on a vidé A de l'eau épuisée d'ammoniaque, on y fait passer le liquide de B que l'on remplit de nouveau.

Ces deux chaudières A et B ainsi pleines, le feu du foyer I les échauffe toutes deux.

On fait arriver du lait de chaux dans B.

L'ammoniaque qui se dégage de A vient barboter dans B, et se réunir à celui qui se dégage de cette chaudière; de là il passe dans le laveur K, y laisse condenser de l'eau; il arrive ensuite dans le serpentin de H, puis dans celui de L, qui est refroidi par de l'eau pure.

L'eau qui s'est condensée dans ces deux serpentins et le gaz ammoniaque arrivent dans le flacon de Wolf M.

Une pompe R reprend l'eau saturée d'ammoniaque qui se trouve

Digitized by Google

dans ce flacon, et la remonte dans le laveur K, d'où on la reconduit dans B pour en dégager le gaz.

Le vase H est couvert, et l'ammoniaque qui se dégage, par l'action de la chaleur que fournit le serpentin, passe par le tube S, et arrive dans le vase T, qui contient de l'acide sulfurique, et y est retenu à l'état de sulfate d'ammoniaque.

Le gaz du flacon M. passe dans le flacon N qui contient de la soude caustique; elle retient diverses matières odorantes.

Le flacon suivant O contient de l'huile d'olive, qui retient divers carbures, et laisse passer l'ammoniaque.

Enfin le gaz vient dans un quatrième laveur qui ne contient que de l'eau pure. Tous ces flacons et les tubes qui y sont adaptés sont en plomb.

Le gaz vient se condenser dans un grand cylindre de plomb O qui contient de l'eau ou des acides, suivant que l'on veut avoir la solution d'ammoniaque, ou des sels ammoniacaux.

Pour que la condensation s'opère bien, il faut refroidir ce cylindre par un courant d'eau continu.

On laisse dégager l'excès de gaz par X, qui le conduit dans le réservoir du liquide que l'on introduit dans Q.

On peut aussi laisser dégager cet excès à l'air libre par Z.

X est un tube de sûreté.

Ce système, comme on le voit, est composé de l'appareil distillatoire de Laugier dont les chaudières sont munies des agitateurs ordinairement employés pour ne pas laisser déposer la chaux qui ne serait pas en contact avec tout le liquide et ne réagirait alors qu'en partie; l'appareil de Wolf est celui qui sert à toutes les opérations de ce genre. Mais comme les liquides distillés sont ordinairement colorés plus ou moins légèrement, la pompe les fait remonter pour en séparer l'ammoniaque à l'état de gaz qui va se dissoudre dans le dernier flacon après s'être épuré dans la dissolution de soude, puis dans l'huile; on obtient ainsi de l'ammoniaque parfaitement blanche du premier coup ou des sels comme sulfate ou chlorhydrate, en remplaçant l'eau pure par des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus convenablement d'eau. On devrait toujours ajouter un peu de sulfate de fer à l'acide sulfurique ou de chlorure de manganèse à l'acide chlorhydrique, on serait certain d'avoir des sels ammoniacaux entièrement exempts de sulfhydrate qui peut quelquefois s'y rencontrer à la fin de l'action des matières épurantes employées. Cet appareil est dans le domaine public.

Digitized by Google

L'ammoniaque résultant de ce traitement conserve toujours une odeur qui rappelle les sources d'où on l'a retiré. Pour l'obtenir réellement pure il faut toujours avoir recours soit au chlorhydrate, soit au sulfate purifiés convenablement.

AMIDE ou **Amidogène**, AzH^2 ou $NH^2 = 16$ ou 200.

On a supposé l'existence de ce corps; il n'a jamais été isolé. Il se comporte comme un corps simple, et serait alors un radical composé. Nous n'en parlerons qu'en traitant de la théorie des amides.

AMMONIUM, AzH^3 ou $NH^3 = 18$ ou 225.

L'ammonium n'a jamais été isolé; mais les divers résultats d'après lesquels on a supposé son existence la rendent beaucoup plus probable que celle de l'amidogène. En effet, quand on traite une dissolution de sel ammoniac concentrée par l'amalgame de potassium, qui est liquide, ce dernier se décompose, augmente énormement de volume, et cependant prend la consistance du beurre; à la place de chlorhydrate d'ammoniaque, il y a dans la liqueur du chlorure de potassium, et l'amalgame, qui a conservé l'apparence métallique, est décomposé par l'eau froide, comme le serait celui de potassium, en dégageant du gaz hydrogène et de plus de l'ammoniaque. On en retire donc l'ammoniaque NH^3, plus un équivalent d'hydrogène H : on peut donc croire que le mercure était allié à un métal complexe ayant pour formule NH^4. Nous traiterons cette question en détail quand il s'agira des sels formés par l'ammoniaque.

FLUOR, $FL = 18$ ou 239,8.

Ce corps est aussi nommé *phthore*, d'un mot grec qui signifie *destruction*. Son existence n'a pas été démontrée jusqu'ici avec une grande certitude. A l'état de liberté, ses affinités sont tellement énergiques que l'on ne peut qu'avec la plus grande peine le séparer de l'une quelconque de ses combinaisons sans qu'il en forme immédiatement une autre. Avant d'essayer de l'isoler, on a supposé son existence des combinaisons naturelles qu'il forme, et qui, présentant de grandes analogies avec celles du chlore, du brôme et

Digitized by Google

de l'iode, l'ont fait ranger à côté d'eux : en effet, les fluorures sont isomorphes avec les chlorures, etc., correspondants. Cependant il y a des différences notables aussi dans les propriétés de quelques-uns : ainsi les fluorures de calcium, de barium, de strontium, sont ou insolubles ou à peine solubles dans l'eau, tandis que les chlorures, bromures, iodures de ces métaux y sont très-solubles ; ceux de calcium sont même déliquescents. Le fluorure d'argent est soluble, décomposable par la chaleur ; les chlorure, brômure, iodure de ce métal ne le sont pas, etc. S'il y a de grandes analogies, il n'y a donc pas identité de propriétés, comme entre les trois autres corps de ce groupe.

H. Davy, le premier, essaya d'isoler le fluor en traitant le fluorure d'argent par le chlore, dont l'affinité pour ce métal est si grande qu'il l'enlève à la plupart de ses combinaisons ; mais, comme il se servit de vases de verre, le fluor mis en liberté se combina au silicium immédiatement, et il ne put l'apercevoir ; les vases de platine ne lui réussirent pas mieux. MM. Knox en Irlande, puis Louyet en Belgique, renouvelèrent ces tentatives, mais en se servant de vases faits avec le fluorure de calcium, chaux fluatée ou spath fluor des minéralogistes, sur lequel le fluor ne devait pas agir. Ces expérimentateurs ont conclu de leur travaux que le fluor est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante, qui attaque presque tous les métaux. Ces résultats sont loin de décider tout à fait la question, il est très-probable que le fluor n'a pu être obtenu réellement libre. C'est donc certainement, de tous les corps connus, celui que l'on devrait regarder comme le plus électro-négatif.

ACIDE FLUORHYDRIQUE, HFl = 19 ou 252,3.

Cet acide ne se rencontre jamais libre, ses affinités énergiques le faisant entrer immédiatement en combinaison ; on ne peut donc se le procurer qu'au moyen de procédés particuliers. C'est Schwankhardt qui le premier, en 1670, vit que du spath fluor on pouvait dégager un corps susceptible d'attaquer le verre, mais il ne recueillit point ce corps et ne reconnut point sa nature ; c'est seulement en 1771 que Scheele l'obtint et constata que c'est un acide, qui reçut le nom d'*acide fluorique* avant que l'on sût qu'il existe des hydracides. MM. Thénard et Gay Lussac obtinrent enfin cet acide pur en 1810, et firent connaître et sa composition et ses propriétés, qui n'étaient qu'imparfaitement connues.

Digitized by Google

Cet acide, aussi concentré qu'on puisse l'obtenir, est un liquide incolore, d'une odeur particulière, qui provoque la toux; il répand dans l'air des fumées épaisses, pesantes, blanches; il n'est pas anhydre dans cet état; on ne peut le rendre tel qu'en le faisant passer en vapeurs dans un tube de platine contenant de l'acide phosphorique anhydre, qui seul peut lui enlever son eau : c'est alors un gaz incolore, fumant; dans cet état, il n'attaque pas sensiblement le verre parfaitement sec. Ce procédé est de M. Louyet, le seul chimiste qui l'ait obtenu ainsi. M. Frémy, en distillant dans une cornue de platine du fluorhydrate de potassium, a obtenu un liquide incolore très-volatil, entrant en ébullition quand on retirait du mélange réfrigérant le récipient qui le contenait, et répandant alors dans l'air des vapeurs aussi épaisses, aussi intenses que celles de l'acide sulfurique anhydre. Il pense que c'est aussi de l'acide fluorhydrique anhydre. On en doit conclure que, dans cet état, c'est un gaz coercible, qui peut être liquéfié par une température de — 15°.

Cet acide dans l'état ordinaire, c'est-à-dire contenant le moins d'eau possible, possède encore une affinité si grande pour l'eau que, lorsqu'on l'y verse, il produit le bruit d'un fer rouge. Il entre en ébullition entre + 15° et + 20°. C'est un des corps les plus corrosifs que l'on connaisse; la plus petite quantité produit immédiatement sur la peau une ampoule douloureuse, qui devient toujours purulente et cause la fièvre. Cette espèce de brûlure ne se cicatrise que très-difficilement. On peut juger, d'après cela, de l'effet que les vapeurs qu'il répand doivent produire sur les poumons. Presque tous les métaux, excepté le plomb, le mercure, l'argent, l'or, le platine, le décomposent : le plomb finit cependant par le décomposer; ils s'emparent du fluor, et l'hydrogène se dégage. Le potassium et le sodium produisent de la lumière et une explosion.

L'acide fluorhydrique est décomposé de même par le verre, la porcelaine et toutes les poteries, à cause de l'acide silicique qui s'y trouve, et qui se décompose en même temps en produisant de l'eau et du fluorure de silicium : le verre se trouve dépoli. C'est en raison de cette propriété qu'on s'en sert pour graver sur le verre et le dépolir : c'est le seul usage que l'on en fasse dans les arts. Dans les laboratoires, on utilise cette action pour attaquer les silicates qui résistent à l'action de tous les autres acides.

Pour graver sur le verre, on recouvre celui-ci d'une couche mince d'un mélange de cire avec un peu de térébenthine, qui doit être partout d'égale épaisseur, mais fort mince; au moyen d'une pointe de laiton

Digitized by Google

très-fine, on grave sur ce vernis assez profondément pour atteindre le verre et le mettre à nu; lorsque le desssin est achevé, on agit, soit avec l'acide liquide étendu d'eau, ce qui produit des traits lisses et transparents, soit avec la vapeur de l'acide : dans ce cas, les traits sont opaques et dépolis. Lorsqu'on ne veut que dépolir le verre, c'est donc de l'acide en vapeur qu'on doit se servir. On n'emploie guère cette gravure que pour marquer les divisions sur le verre des instruments de précision, les objectifs de lunettes astronomiques.

PRÉPARATION.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique, on se sert du spath fluor, ou fluorure de calcium, que l'on rencontre en grande quantité dans quelques localités ; il faut le choisir bien exempt de quartz ou acide silicique qui l'accompagne souvent. On le réduit en poudre très-fine : pour y parvenir plus facilement, on le fait rougir, et on le refroidit rapidement en le jetant dans l'eau quand il est dans cet état; puis on le fait sécher, il n'en est que plus facilement attaqué par l'acide sulfurique au moyen duquel on le décompose.

L'appareil est ordinairement en plomb. C'est une cornue séparée en deux parties *a* et *b* (*fig.* 25); la partie inférieure *a* est une capsule sur laquelle on pose la partie *b*, les deux s'emboîtant comme une tabatière; on introduit dans la partie *a* le spath en poudre; on y ajoute environ trois fois son poids d'acide sulfurique le plus concentré; on mêle la matière pour en faire une bouillie homogène, puis on ajuste la partie *b*; on réunit la jointure avec du lut gras, qui est fait avec de l'argile séchée et de l'huile, ou d'un lut fait avec de la farine d'amande et de la colle de pâte, qui suffit très-bien quand l'appareil joint convenablement; on introduit le col de la cornue dans un tuyau de plomb recourbé en U, *c*, effilé en *d*, où il n'offre qu'une ouverture du diamètre d'une grosse épingle. Ce récipient est posé dans un vase pour être entouré d'un mélange de glace pilée et de sel, lorsqu'on veut avoir l'acide le plus concentré ; si l'on veut l'obtenir avec de l'eau, on introduit un peu d'eau, distillée dans le récipient qu'on entoure seulement d'eau qu'on peut renouveler. Dans cette opération, l'eau combinée à l'acide sulfurique se décompose; l'oxygène s'unit au calcium, produit de la chaux qui, par son union avec l'acide sulfurique, fait du sulfate de chaux, et l'hy-

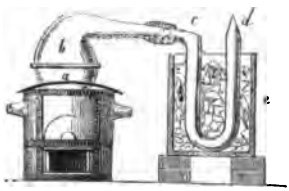


Fig. 25.

Digitized by Google

drogène s'unit au fluor pour former l'acide fluorhydrique qui distille : $CaFl + SO^3, HO = HFl + CaO, SO^3$.

CHLORE, Cl = 35,5 ou 443, 2. 1 litre pèse 3gr,170.

Le chlore est connu depuis 1774, époque à laquelle Scheele le découvrit en même temps que le manganèse et la baryte, et lui donna le nom d'*acide marin déphlogistiqué*. Le phlogistique, dans l'hypothèse de Staal, était exactement l'opposé de l'oxygène : un corps phlogistiqué représentait un métal, par exemple ; et quand il était déphlogistiqué, c'était l'oxyde de ce métal. Aussi pensa-t-on, après la découverte de l'oxygène, que le chlore était un acide oxygéné; et on le nomma acide *muriatique oxygéné*, parce qu'alors l'acide chlorhydrique était nommé *acide muriatique;* on ne soupçonnait pas encore les acides formés par l'hydrogène.

C'est seulement en 1809 que MM. Thénard et Gay-Lussac, en France, et H. Davy, en Angleterre, reconnurent que, par suite de ses réactions, on ne pouvait le considérer que comme un corps simple : on lui donna le nom de *chlore*, d'un mot grec qui signifie *jaune-verdâtre*.

On ne le rencontre jamais à l'état de liberté dans la nature; mais il y constitue des composés très-abondants et très-importants.

Le chlore est un gaz jaune-verdâtre; son odeur est suffocante; il provoque la toux, et, pour peu qu'on en respire, il peut produire des crachements de sang; sa saveur est caustique et très-désagréable : il n'est donc pas capable d'entretenir la respiration, et causerait au contraire la mort. Il ne peut entretenir la combustion du charbon; mais, si l'on plonge une bougie dans ce gaz, elle y brûle pendant un certain temps, la flamme s'élève au-dessus de la mèche, et elle s'éteint enfin, non pas à cause du chlore, mais par la présence de l'acide chlorhydrique résultant de la combinaison de l'hydrogène de la cire avec le chlore. Sa densité est 2,44.

Le chlore est un des gaz coercibles; en le soumettant à une pression de 6 atmosphères, il se transforme en un liquide vert dont la densité est de 1,33, et que l'on peut distiller sous pression à une température de + 33°. On peut, sans pression, obtenir la liquéfaction du gaz en faisant arriver le gaz chlore sec dans un tube refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, ou par du protoxyde e nitrogène liquide. L'eau dissout un peu plus de trois fois son vo-

Digitized by Google

lume de gaz chlore; la dissolution prend la couleur et l'odeur du gaz.

Les affinités du chlore semblent plus énergiques que celles de l'oxygène; il se combine à froid à l'hydrogène, lentement à la lumière diffuse, instantanément à la lumière solaire; dans l'obscurité absolue la combinaison n'a pas lieu. Cependant, si le gaz chlore a été préparé au soleil, il acquiert des affinités plus énergiques, et la combinaison s'opère même dans cette circonstance. Conserve-t-il de la lumière latente, comme l'oxygène conserve de l'électricité latente quand il est ozoné? C'est probable : en tout cas, il éprouve là une légère modification isomérique, analogue à celle de l'oxygène. Son affinité est si grande pour l'hydrogène, qu'il peut décomposer l'eau sous l'influence de la lumière et de la chaleur rouge; il l'enlève de même à la plupart des corps organiques : c'est ainsi qu'il agit pour détruire les matières colorantes, même l'encre, et ce que l'on nomme miasmes putrides; de là son emploi pour le blanchiment et comme désinfectant. Malheureusement il arrive souvent que non-seulement il enlève de l'hydrogène, mais encore il se substitue équivalent à équivalent à celui qu'il a déplacé; ce qui fait que, dans ce cas, on ne doit pas l'employer.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, etc., s'y combinent à froid, ce qu'ils ne font pas tous avec l'oxygène; et souvent il y a production de lumière. Il dissout, en s'y combinant, l'or, le platine et la plupart des métaux qui l'accompagnent.

Le chlore est non-seulement soluble dans l'eau, mais encore capable de s'y combiner, et de produire ainsi un hydrate solide cristallin qui prend naissance toutes les fois que ce gaz humide est exposé à une température de + 3°. Ces cristaux, d'un blanc-jaunâtre, ont pour composition Cl, 10 HO, ce qui donne pour 100,28 de chlore et 72 d'eau. C'est au moyen de ces cristaux, et avec le même appareil que celui représenté (*fig.* 19), que M. Faraday est parvenu à liquéfier ce corps; les cristaux fondent dès que l'on chauffe, et le gaz, ne pouvant se dégager, se liquéfie par la pression, et forme une couche distincte de l'eau qui se trouve au-dessus.

Quand on veut obtenir cet hydrate en quantité un peu considérable, on expose au froid la dissolution de chlore dans l'eau, mais il ne faut pas que la température soit au-dessous de 0°; car alors ils seraient mêlés de glace. Si le gaz est humide, il produit le même hydrate quand on le refroidit; aussi faut-il se garder de faire marcher un appareil à chlore dans une salle dont la température s'approche de 0°, parce que cet hydrate pourrait obstruer les tubes;

Digitized by Google

et, le gaz ne pouvant se dégager, l'appareil pourrait être brisé, ou au moins les bouchons sauteraient.

PRÉPARATION DU GAZ CHLORE.

On retire le chlore de ses combinaisons avec l'hydrogène ou le sodium. L'acide chlorhydrique, mis en contact avec les métaux ou leurs oxydes, leur cède son chlore; mais certains oxydes, au contraire, au lieu de se combiner avec tout le chlore, n'en prennent qu'une partie, tandis que leur oxygène se combine à tout l'hydrogène; de telle sorte que la moitié du chlore se trouve libre et se dégage : ce sont les bioxydes qui ont cette propriété; on emploie toujours celui de manganèse, qui se rencontre dans la nature en grande quantité. Cet oxyde, ainsi que son nom l'indique, est composé d'un équivalent de manganèse, Mn, et de deux d'oxygène, O^2, et est représenté par la formule MnO^2. Si on le traite par deux équivalents d'acide chlorhydrique 2 HCl, les deux équivalents d'oxygène de l'oxyde se combinent aux deux équivalents d'hydrogène de l'acide, pour former de l'eau; le manganèse se combine à l'un des deux équivalents de chlore, l'autre équivalent qui reste libre se dégage. L'équation suivante représente l'action : $MnO^2 + 2\,HCl = 2\,HO + MnCl + Cl$.

Ce procédé est le plus généralement suivi; mais, lorsqu'on n'a pas d'acide chlorhydrique à sa disposition, ce qui arrive dans certaines localités, on a recours au chlorure de sodium, qui est le plus commun, et à l'acide sulfurique hydraté, qui, par leur action réciproque, produisent de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude; si donc à ce mélange on ajoute du bioxyde de manganèse, c'est exactement comme si on employait de l'acide chlorhydrique : seulement, au lieu de le prendre tout fait, il se produit dans l'opération et agit au fur et mesure de sa formation; et si l'on met les quantités voulues par la théorie, on obtient tout le chlore, et l'on ne produit pas de chlorure de manganèse. L'équation suivante explique la réaction :

$$NaCl + 2\,(SO^3, HO) + MnO^2 = NaO, SO^3 + MnO, SO^3 + 2\,HO + Cl.$$

Pour faire l'opération, on introduit le bioxyde ou peroxyde de manganèse, seul ou mélangé au sel marin, dans un ballon *a* (*fig.* 26) au col duquel on adapte un bouchon d'où partent deux tubes : l'un en S, à boule, *b*, sert à verser l'acide que l'on doit employer, et de tube de sûreté; l'autre, *c*, courbé à deux angles droits, est destiné à conduire le gaz du ballon au fond d'un flacon à deux tubulures, *d*, contenant un peu d'eau destinée à laver le gaz, en retenant les va-

Digitized by Google

peurs d'acide chlorhydrique qui pourraient être entraînées. Au col on met un tube de sûreté droit, *e*, qui plonge un peu dans l'eau; à la seconde tubulure on adapte un tube, *f*, pour recueillir le gaz sur l'eau. Le ballon est placé sur un fourneau; mais on ne doit chauffer que très-modérément pour faciliter sa réaction; l'eau sur laquelle on le reçoit pouvant en dissoudre une quantité assez considérable, on peut employer de l'eau salée qui en dissout moins.

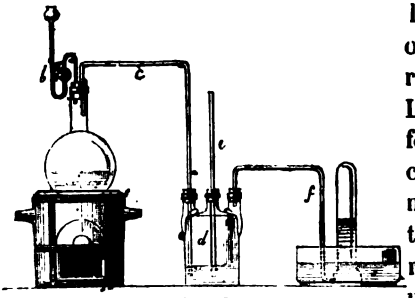


Fig. 26.

Lorsqu'on veut avoir ce gaz sec, on ne peut le recevoir sur le mercure, car ce métal absorbe promptement ce gaz en s'y combinant; il faut, dans ce cas, adapter à la seconde tubulure du flacon *d* (*fig.* 26), un tube qui communique avec un autre plus large *g* (*fig.* 27), plein de chlorure de calcium fondu pour le dessécher et d'où le gaz se rend d'un flacon *h*, séché d'avance; ce gaz, pesant 2 ½ fois environ autant que l'air, déplace peu à peu ce dernier; et quand à la couleur on juge que le flacon est plein de chlore, on retire doucement le tube, et l'on bouche immédiatement le flacon.

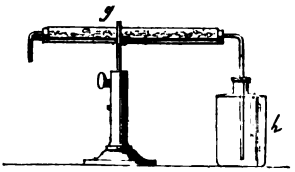


Fig. 27.

La dissolution du chlore dans l'eau est beaucoup plus employée que le gaz; on la nomme *chlore liquide* : c'est au moyen de l'appareil de Woulf qu'on la prépare. A la suite du ballon *a* (*fig.* 28), se trouvent disposés plusieurs flacons à deux tubulures, *b*, *c*, *d*, *e*; on met peu d'eau dans le premier; mais ceux qui suivent peuvent être presque remplis, la petite quantité de gaz qui se dissout ne pouvant pas augmenter sensiblement le volume. Il faut

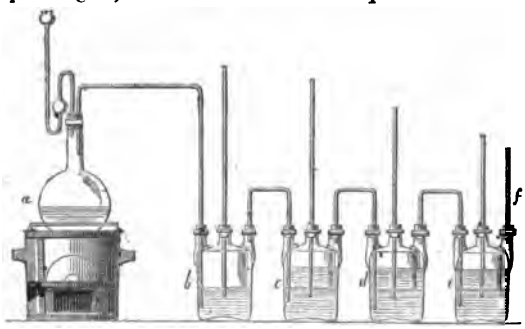


Fig. 28.

Digitized by Google

avoir soin de faire dégager le gaz assez lentement pour qu'il ne puisse pas s'en répandre dans le laboratoire une trop grande quantité; mais, comme on ne peut éviter entièrement cet inconvénient, et qu'il pourrait en résulter des accidents graves, au lieu de terminer l'appareil par un tube droit *f*, on met un tube à deux angles droits, qui plonge dans une dissolution de soude ou de potasse qui absorbe tout ce qui peut échapper à l'eau.

PRÉPARATION DU CHLORE EN GRAND.

Les appareils que nous venons de décrire ne pourraient suffire aux besoins de l'industrie, qui consomme une quantité considérable de chlore, rarement seul en dissolution dans l'eau, mais habituellement en combinaison avec la potasse, la soude et surtout la chaux, combinaisons que l'on nomme improprement *chlorures décolorants et désinfectants*, et qui sont des hypochlorites.

Pour produire le chlore, on se sert de grandes bombonnes en grès A (*fig.* 29), d'une capacité de 100 litres environ, posées dans des chaudières de fonte et entourées de sable; on en dispose deux bout à bout, les réunissant par un tuyau de plomb qui s'adapte à l'une des tubulures de chacune d'elles; les chaudières sont placées sur un foyer commun, et on les chauffe au moyen de la tourbe, quand on peut en disposer, ce qui ménage les chaudières; toutes les communications sont d'ailleurs établies au moyen de tubes de plomb. L'ensemble de l'appareil servant à la préparation du chlorure de chaux sera décrit à l'histoire de ce corps : nous allons seulement donner la description détaillée des appareils à dégagement de chlore.

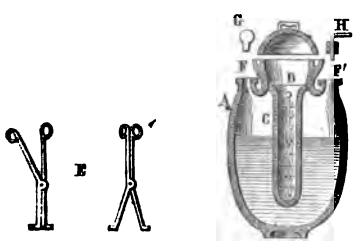


Fig. 29.

Les bombonnes sont remplies aux deux tiers d'acide chlorhydrique, puis on introduit par le large goulot, qui est au milieu, un manchon cylindrique en grès, percé d'une grande quantité de trous. Ce cylindre est rempli de fragments de bioxyde de manganèse : dès qu'il est placé, on ferme au moyen de l'obturateur B. Les tubulures F et F' servent, l'une à introduire l'acide : on ferme l'une ensuite avec un bouchon G ; l'autre sert à placer le tube abducteur H qui conduit le gaz. Quand l'opération est terminée, on enlève l'obturateur, puis on retire les manchons C, au moyen de tenailles E, dont les

Digitized by Google

crochets pénètrent dans les trous D, pratiqués dans le bout des manchons qui sont alors vidés, lavés et chargés d'une nouvelle quantité de bioxyde de manganèse pour recommencer une nouvelle opération. On vide les bombonnes au moyen d'un siphon, et l'on renouvelle l'acide.

Au moyen de cette disposition, le bioxyde de manganèse se trouve toujours en contact avec l'acide chlorhydrique. Le chlorure de manganèse produit, ayant une densité plus grande, descend au fond de la bombonne; il n'est pas nécessaire alors d'agiter la matière pour favoriser l'opération, qui doit toujours être conduite avec assez de lenteur pour durer 15 à 20 heures, lorsque c'est pour produire des chlorures alcalins.

Dans quelques usines, au lieu de bombonnes de grès, on se sert d'une sorte de cornue, d'une forme particulière, dont toutes les parties intérieures sont en plomb. Elle est formée de deux parties distinctes : l'inférieure, A (*fig.* 30), est composée d'une espèce de chaudière en plomb, entourée d'un double fond en fonte, laissant entre les deux parois un espace vide dans lequel on fait circuler de la vapeur que l'on introduit par le tuyau H, et qui sert à chauffer le mélange;

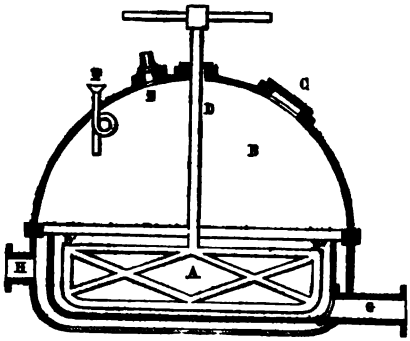


Fig. 30.

de la chaudière intérieure part un tuyau de vidange G, par lequel on fait écouler les résidus de l'opération. Une calotte hémisphérique en plomb, B, s'adapte au-dessus; une large ouverture, C, sert à introduire le mélange de bioxyde de manganèse et de sel marin, qu'on emploie de préférence dans cet appareil, puis on ferme cette ouverture : en F, se trouve un tube en S, surmonté d'un entonnoir par lequel on verse l'acide sulfurique; à l'ouverture E on adapte un tube en plomb pour conduire le gaz produit. Par cette disposition on est forcé d'agiter le mélange, sans quoi l'action pourrait se ralentir et même s'arrêter. Aussi a-t-on dû ajouter un agitateur D, D′, D″, qui est formé du châssis D′, D″, et de la tige verticale D; il est mis constamment en mouvement par une machine, afin de maintenir les parties solides en suspension pour favoriser la réaction.

Digitized by Google

USAGES DU CHLORE.

Les usages du chlore sont d'une grande importance dans l'industrie. C'est Berthollet qui le premier eut l'idée d'appliquer son pouvoir décolorant au blanchiment des matières textiles végétales : pour cela il employait l'eau chargée de chlore ; mais, comme le transport de ce produit était et coûteux et embarrassant, M. Tennant, habile manufacturier anglais, eut l'idée de combiner ce gaz à la chaux pour produire un hypochlorite solide, d'un transport facile, et beaucoup plus riche en principe décolorant que le chlore liquide. Depuis cette découverte, c'est presque toujours sous cette forme que le chlore est employé, soit pour blanchir, soit pour désinfecter.

C'est Guyton de Morveaux qui le premier tenta de détruire les miasmes putrides par l'action du chlore; Smith, médecin anglais, en fit plus tard usage, et le proposa comme moyen d'assainissement des salles d'hôpitaux, surtout dans les cas d'épidémie.

C'est principalement pour le blanchiment du chanvre, du lin, du coton, soit en fil, soit en toiles, et des pâtes de papier, qu'on emploie le chlore; pour les pâtes de papier, c'est souvent à l'état de gaz qu'il est appliqué, en le faisant arriver dans des chambres presque remplies de ces pâtes humides.

Son emploi comme décolorant présente souvent de graves inconvénients; si on l'emploie en trop grande quantité à la fois, dans le but de hâter l'opération, il ne se borne pas à agir sur les matières colorantes, il attaque aussi les tissus et les pâtes, qu'il désorganise en s'emparant de leur hydrogène : alors toiles et pâtes sont brûlées.

Pour obvier à cet inconvénient, on a proposé comme correctif l'emploi des sulfites, qui par l'action du chlore sont transformés en sulfates, et le chlore en acide chlorhydrique, sous l'influence de l'eau qu'ils décomposent : l'eau cède son oxygène à l'acide sulfureux, qui devient acide sulfurique, et son hydrogène au chlore. Ce procédé, bon en principe, ne présente pas cependant une garantie entière; car les sulfites que l'on emploie sont presque toujours des bisulfites, qui produisent nécessairement des bisulfates, c'est-à-dire des sulfates neutres, plus de l'acide sulfurique, qui ajoute son action à celle de l'acide chlorhydrique si le lavage n'a pas été parfait, ce qui est, sinon impossible, au moins rarement obtenu. Alors, quand les matières qui ont été soumises à ce mode de correction sont séchées, ces acides agissent tout aussi énergiquement qu'au-

Digitized by Google

rait pu faire le chlore. Les sulfites ainsi employés sont nommés *antichlore* dans les fabriques.

La présence de ces acides détermine d'ailleurs la décomposition du savon de résine que l'on emploie dans le collage du papier; ce qui produit des taches que la plupart des fabricants ne savent à quoi attribuer.

L'emploi de l'ammoniaque, si l'on s'est servi du chlore seul, et mieux du carbonate d'ammoniaque, si l'on a fait usage de l'hypochlorite de chaux, *chlorure de chaux* du commerce, atteint beaucoup mieux le but qu'on se propose. Dans cette réaction, le chlore décompose l'ammoniaque en partie; il se produit du nitrogène ou azote, et en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque:

$$4\ NH^3 + 3\ Cl = 3\ (NH^3HCl) + N.$$

Lorsqu'on agit sur l'hypochlorite de chaux au moyen du carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique se combine à la chaux; il se forme, comme dans le cas précédent, du chlorhydrate d'ammoniaque et du nitrogène, mais en outre de l'eau, etc., et le chlore disparaît de même entièrement.

Il faut toujours mettre un léger excès d'ammoniaque, et n'employer le réactif qu'après avoir fait subir aux matières un lavage aussi complet que possible, pour diminuer la dépense.

Il y a environ quinze ans que nous avons proposé ce moyen à un fabriquant de toile qui avait le malheur de voir une partie de ses produits brûlés. Pour les pâtes de papier ce moyen a, de plus, l'avantage d'empêcher la décomposition du savon de résine.

Dans tous les cas, loin de nuire au blanc produit par le chlore, il l'augmente, au moins sur les toiles, ce que nos expériences nous ont toujours confirmé.

Le chlore sert encore, dans les fabriques de produits chimiques, à séparer le brôme et l'iode de leurs combinaisons avec les métaux dans les eaux-mères des salines et des soudes de varechs.

USAGE DU CHLORE EN MÉDECINE.

On emploie le chlore comme désinfectant dans les salles d'hôpitaux, dans les salles de dissection; dans quelques affections putrides, dans le traitement des ulcères et contre la pourriture d'hôpital, on mêle, pour ces traitements, 1 volume de chlore liquide avec 7 d'eau.

Digitized by Google

Quelquefois on s'en sert sous forme de potion composée de :

Chlore liquide. . . .	15 gouttes.
Eau.	125 grammes.
Sirop de sucre. . . .	32 *id.*

Une pommade chlorée a été essayée contre la gale et la teigne ; on la prépare au moment de l'employer, en mêlant 1 de chlore liquide avec 4 d'axonge ou saindoux.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, HCl = 36,5 ou 454,7. 1 litre pèse 1gr,63.

L'acide chlorhydrique, connu depuis longtemps sous les noms d'*esprit de sel*, d'*acide marin*, d'*acide muriatique*, fut ensuite nommé acide *chlorhydrique*. On ne le rencontre à l'état de liberté que parmi les gaz qui se dégagent des volcans et dans les eaux stagnantes de leur voisinage.

L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, qui provoque fortement la toux : sa densité est de 1,255, selon les uns ; de 1,247, selon d'autres chimistes. Il répand des fumées blanches, épaisses, à l'air, dont il condense la vapeur aqueuse ; c'est un gaz coercible qui est liquéfié sous une pression de 18 atmosphères à +10°, selon H. Davy. A la pression ordinaire, M. Faraday a pu le liquéfier au moyen de l'abaissement de température produit par l'évaporation d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther dans le vide. Il se présente alors sous la forme d'un liquide parfaitement incolore, si le gaz a été préparé avec du sel marin et de l'acide sulfurique parfaitement purs ; autrement il peut être plus ou moins coloré en jaune, parce qu'il contient des matières organiques.

La chaleur est sans action sur ce gaz. Une série d'étincelles électriques le décompose en chlore et hydrogène, si l'on s'en rapporte aux expériences du docteur Henry ; mais il n'y a qu'un trente-cinquième du volume de décomposé.

Ce gaz est impropre à la combustion ; il l'arrête même à l'instant de la manière la plus absolue : ce caractère se trouve dans tous les gaz acides, surtout dans ceux qui répandent des fumées à l'air. Il ne peut servir à la respiration ; on a vu plus haut qu'il provoquait la toux ; il causerait immédiatement dans les bronches et dans les poumons une inflammation qui donnerait la mort.

Digitized by Google

L'acide chlorhydrique exerce une action acide très-énergique sur les réactifs colorés. C'est un des gaz les plus solubles dans l'eau, qui peut en prendre 480 fois son volume; c'est pourquoi l'on ne peut le recueillir que sur le mercure, qui est sans action sur lui. Cette solubilité s'exerce si rapidement que, comme nous l'avons vu pour l'ammoniaque, si on met en contact avec l'eau une éprouvette pleine de ce gaz, elle y pénètre comme dans le vide, et le vase est brisé.

Ce gaz, dans son union avec l'eau, diffère essentiellement de l'ammoniaque, en ce que non-seulement il s'y dissout, mais qu'il forme avec elle une combinaison intime, par suite de leur affinité, qui est la cause des vapeurs que produit le gaz au contact de l'air. Il forme avec elle un hydrate à proportions définies, qui distille sans se décomposer, et dont la densité est 1,094. Il bout à + 110°, a pour formule HCl, 16 HO et contient 19,392 d'acide réel pour 100. Lorsqu'on abandonne l'acide liquide à l'air, il répand des fumées pendant un certain temps, puis elles cessent; il reste alors un hydrate différent, qui a pour formule HCl, 12 HO, dont la densité est de 1,128 et qui entre en ébullition à + 106°; il contient 25,86 pour 100 d'acide réel.

La dissolution de ce gaz dans l'eau est incolore, s'il est pur; mais l'acide chlorhydrique obtenu en grand est toujours plus ou moins fortement coloré en jaune par du chlorure de fer et des matières organiques.

Lorsque l'eau est saturée de ce gaz, la dissolution répand des fumées à l'air, et on la nomme *acide fumant;* sa densité est alors 1,21.

Beaucoup de métaux sont susceptibles de décomposer le gaz chlorhydrique, et quelques-uns si subitement qu'il y a inflammation; le potassium et le sodium sont dans ce cas. Le fer, le zinc, l'étain, etc., le décomposent aussi à froid, mais plus tranquillement; dans tous les cas, le métal s'empare du chlore, l'hydrogène est mis en liberté. Le plomb, le mercure, l'argent, l'or, le platine, et les métaux qui accompagnent ce dernier, ne le décomposent pas.

L'acide chlorhydrique gazeux, principalement, réagit fortement sur les matières textiles végétales, pour peu qu'on élève la température, mais pas sensiblement sur la laine et la soie; c'est en se fondant sur cette propriété qu'on a pris dernièrement un brevet pour enlever aux vieilles étoffes de laine et coton tout le coton qui s'y trouve, sans altérer le moins du monde la laine, qui reste entière sous la forme qu'on lui avait donnée, et qui peut être employée de nouveau, pour ainsi dire, sans aucune façon nouvelle.

Digitized by Google

Eau régale. — Lorsqu'on met en contact de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique purs et incolores, le mélange change immédiatement; il devient jaune et répand une odeur de chlore et d'acide hyponitrique; on a donné à cette liqueur le nom d'*eau régale*, parce que seule elle était susceptible de dissoudre l'or, que l'on considérait comme le roi des métaux en raison de son inaltérabilité. C'est de ce même liquide qu'on doit se servir pour dissoudre le platine et les autres métaux analogues qui l'accompagnent.

L'eau régale, lorsqu'on la chauffe, se colore en jaune, et laisse dégager un gaz de cette couleur, qui est un mélange de chlore et de deux acides, composés l'un de chlore et d'acide hyponitrique, l'autre de chlore et d'acide nitreux. Ce mélange varie selon les proportions relatives des acides nitrique et chlorhydrique. On peut recueillir le produit sous forme d'un liquide fortement coloré et rougeâtre que l'on condense au moyen d'un mélange réfrigérant; on opère la distillation au bain-marie.

Dans les arts, on s'en sert pour opérer certaines préparations, et souvent on l'obtient en mêlant soit du nitre avec de l'acide chlorhydrique, soit du sel marin ou du sel ammoniac avec de l'acide nitrique.

PRÉPARATION DU GAZ CHLORHYDRIQUE.

On obtient l'acide chlorhydrique gazeux en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique hydraté, auquel on ajoute un peu d'eau pour que la réaction soit moins vive. Le sel doit avoir été fondu et l'acide sulfurique débarrassé des produits nitreux qu'il contient souvent; le sel est brisé en fragments capables d'entrer dans un petit ballon de verre, au col duquel on a ajusté d'avance un bon bouchon de liége muni d'un tube propre à recueillir le gaz que l'on ne peut recevoir que sur le mercure. L'équation suivante montre comment s'opère la réaction : $NaCl + SO^3HO = NaO, SO^3 + HCl$. Dès qu'on a versé l'acide, on place le bouchon, et l'on dispose le ballon sur un petit fourneau (*fig.* 31). On n'a pas besoin de chauffer au commencement de l'expérience, le dégagement s'opérant facilement; on met seulement quelques charbons lorsqu'on voit qu'il se ralentit.

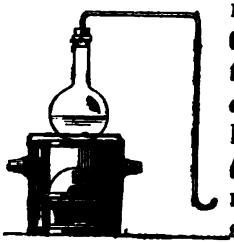


Fig. 31.

Les premières portions de gaz qui se dégagent entraînent l'air contenu dans la partie du ballon non occupée par le mélange; les der-

Digitized by Google

nières portions seules en sont tout à fait dépourvues : c'est dans cet état qu'il faut qu'il soit pour faire l'expérience de l'absorption par l'eau ; car la plus faible quantité d'air qui s'y trouve mêlée rend l'effet beaucoup moins prompt, et l'éprouvette peut alors résister. Aussi celle qui doit servir à cette expérience doit-elle avoir été remplie plusieurs fois du gaz, que l'on fait passer successivement dans d'autres vases pour enlever l'air qui adhère aux parois : c'est un lavage au gaz, au lieu d'un lavage à l'eau.

L'acide chlorhydrique est peu employé à l'état de gaz, mais c'est un des agents les plus usités dans les laboratoires et les arts quand il est dissous dans l'eau.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE LIQUIDE.

Dans les laboratoires, on l'obtient au moyen d'un appareil de Woulf, monté comme celui que nous avons décrit pour la préparation du chlore liquide, voir (*fig.* 26), avec cette différence que les flacons ne doivent être remplis d'eau qu'à moitié environ, parce que l'eau, dissolvant 480 fois son volume du gaz, augmente d'environ un tiers, en même temps la température s'élève. La dissolution du gaz étant plus pesante que l'eau, les tubes plongeurs qui amènent le gaz ne doivent s'enfoncer que d'un millimètre dans le liquide.

Comme on ne fait cette opération dans les laboratoires que pour avoir de l'acide chlorhydrique pur et concentré, il faut que l'acide sulfurique ne contienne pas de produits nitreux ni d'acide sulfureux. Les produits nitreux donneraient du chlore par leur action sur l'acide chlorhydrique ; le sel marin ne doit pas contenir de matières organiques qui, réagissant sur l'acide sulfurique, produiraient de l'acide sulfureux, ni bioxyde de manganèse, qui, décomposant l'acide chlorhydrique, mettrait du chlore en liberté ; dans les flacons il ne faut mettre que de l'eau distillée.

On peut encore obtenir de l'acide chlorhydrique pur par la distillation de celui du commerce, sans rien y ajouter ; mais alors on n'obtient que l'hydrate à 16 équivalents d'eau. En établissant l'appareil de Woulf comme pour le traitement du sel marin, et plaçant de l'acide du commerce dans le ballon, si l'on y fait arriver lentement et sans interruption de l'acide sulfurique concentré, ce dernier s'empare de l'eau, et le gaz chlorhydrique se dégage et vient se dissoudre dans l'eau des flacons. La température s'élève dans le ballon par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau, et il n'est pas nécessaire de chauffer. Le tube par lequel arrive l'acide sulfurique doit

Digitized by Google

plonger dans le liquide et être effilé, il n'est pas nécessaire qu'il soit en forme de S.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN GRAND.

Dans quelques usines où l'on prépare l'acide chlorhydrique comme produit principal et nécessaire, on opère dans des cornues de verre D, placées dans un fourneau à voûte, qui en contient quatre, disposées par 2 de chaque côté, ainsi qu'on le voit dans la (*fig.* 32), présentant la coupe verticale et (*fig.* 32 *bis*) le plan; F est un foyer, B est une voûte par laquelle passe l'air chaud; C, C, C, les canaux par lesquels il pénètre dans la portion du four où sont disposées les quatre cornues; il sort enfin par la cheminée H, qui sert aussi pour un fourneau jumeau disposé bout à bout par rapport au premier : aux cornues sont adaptés de gros ballons de verre qui reçoivent les vapeurs d'acide chlorhydrique; celles-ci passent ensuite dans les bombonnes G et I.

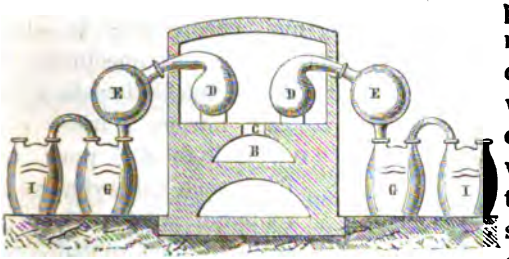


Fig. 32.

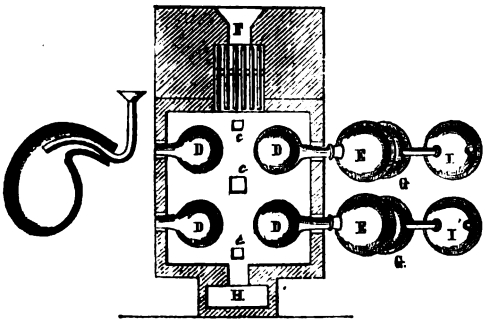


Fig. 32 bis.

On introduit le sel marin dans des cornues, puis on verse l'acide au moyen d'un tube courbe muni d'un entonnoir (*fig.* 32 *ter*).

Nous n'avons indiqué dans la figure que deux rangs de bombonnes, mais on les multiplie afin de ne pas perdre de gaz; on les remplit d'eau à moitié, hors la première, qui n'en contient qu'un quart de sa capacité. L'acide qui s'y condense est moins pur; il contient de l'acide sulfurique entraîné pendant l'opération. Cet appareil n'est usité que dans le cas où l'on doit nécessairement employer

Digitized by Google

cet acide dans une localité qui n'est pas à portée d'autres fabriques qui puissent en fournir plus économiquement.

PRÉPARATION DANS LES CYLINDRES.

Lorsqu'on doit préparer de grandes quantités d'acide chlorhydrique non-seulement pour lui, mais encore pour le sulfate de soude qui résulte de la réaction, on se sert quelquefois de chaudières comme celle dont nous avons donné le dessein à l'acide nitrique, mais plus ordinairement, pour ces deux acides, de cylindres en fonte qui ont 1m, 66 centimètres de long, sur 5 décimètres de diamètre et 3 centimètres d'épaisseur (*fig.* 33), C, posés horizontalement; ces cylindres ouverts par les deux extrémités sont bouchés au moyen d'obturateurs en fonte, B, B, de même épaisseur que les cylindres, et s'emboîtant dans une retraite circulaire; ces obturateurs sont munis d'une poignée pour faciliter la manœuvre : on lute les obturateurs au moyen d'un mélange d'argile cuite et crue. Chaque obturateur est muni d'un tuyau : le tuyau H, qui a un entonnoir sert à introduire l'acide quand le cylindre est chargé de sel; celui de l'autre obturateur reçoit une sorte d'allonge en grès K parfaitement lutée, tant à l'obturateur qu'à la première bombonne, qui communique avec la seconde au moyen d'un tube en grès I. Chaque bombonne est munie, à sa partie inférieure, d'un robinet en plomb qui permet de retirer l'acide : on multiplie les bombonnes de condensation autant que possible, et la dernière de chaque série communique avec une grande cheminée; elles sont disposées comme on le voit dans la *fig.* 33 *bis*.

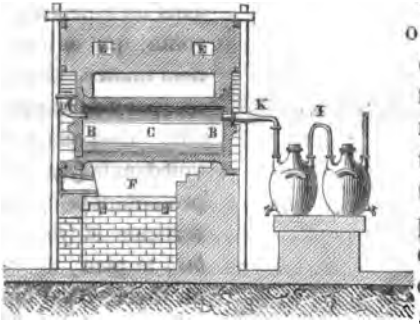


Fig. 33.

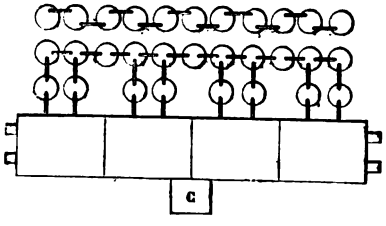


Fig. 33 bis.

Digitized by Google

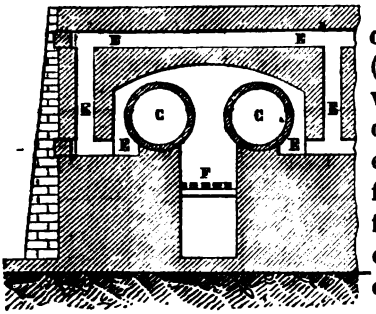


Fig. 33 ter.

Les cylindres sont au nombre de deux dans chaque fourneau (*fig.* 33 *ter*), ainsi qu'on peut le voir par la coupe verticale, prise dans le sens de la longueur (*fig.* 33) et perpendiculaire à l'axe du fourneau : la flamme qui part du foyer F lèche toute la surface des cylindres, en passant par les carnaux E, E.

La figure 33 *bis* représente l'appareil complet, avec quatre fours qui ont une cheminée commune C. La première rangée de bombonnes est placée dans une auge qui reçoit un courant d'eau pour les refroidir.

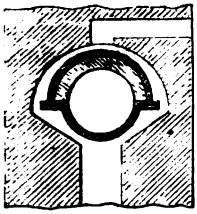


Fig. 34.

Dans chaque cylindre on introduit 80 kil. de sel marin sur lequel on verse ensuite 68 kil. d'acide sulfurique à 64°, ce qui correspond à une densité de 1,8.

Les cylindres étant attaqués, surtout au niveau supérieur du mélange, on a proposé l'emploi de cylindres mixtes formés de deux parties; celle qui doit être en dessus a plus que la demi-circonférence, et est garnie en dedans d'une chemise en briques (*fig.* 34).

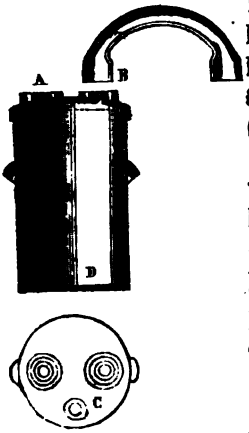


Fig. 34 bis.

Dans quelques usines on a adopté une nouvelle bombonne, qui est cylindrique; elle a le même diamètre que les autres, mais elle a 1 mètre de haut, et offre ainsi une capacité beaucoup plus grande sans tenir plus de place. La fermeture des orifices A et B est hydraulique; l'orifice C sert à placer un entonnoir pour introduire l'eau; D est l'orifice d'un robinet en grès, servant à retirer l'acide (*fig.* 34 *bis*); ce sont les seules dont on se serve en Angleterre.

Digitized by Google

TABLE DES QUANTITÉS D'ACIDE RÉEL CONTENUES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE LIQUIDE D'APRÈS SA DENSITÉ.

Densité.	Quantité d'acide.	Densité.	Quantité d'acide.	Densité.	Quantité d'acide.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,19	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

L'acide le plus concentré, dont la densité est de 1,21, contient 6 équivalents d'eau : sa formule est HCl, 6HO.

On connaît donc trois hydrates, qui sont représentés par les formules :

HCl, 6HO
HCl, 12HO
HCl, 16HO.

La préparation de l'acide chlorhydrique se fait encore en grand au moyen d'une autre disposition; mais comme c'est uniquement pour la formation du sulfate de soude destiné à la fabrication de la soude artificielle, et que le même four sert pour toute la série d'opérations, nous ne devons nous en occuper qu'à cet article.

Usages. — A l'état de pureté, c'est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires, pour déterminer la valeur réelle des oxydes de manganèse du commerce, reconnaître la présence de l'argent, du sous-oxyde de mercure, du plomb, du fer, doser l'ammoniaque et par suite le nitrogène, décomposer plusieurs combinaisons, etc. En médecine on l'emploie quelquefois de préférence à la farine de moutarde pour bains de pieds, et comme escarotique pour brûler les fausses membranes du croup et de l'engine couenneuse.

Dans les arts, son emploi principal est la préparation du chlore, et par suite les chlorures décolorants, plusieurs chlorures métalliques, etc., enfin l'extraction de la gélatine des os.

Sa composition est facilement établie par la synthèse et l'analyse.

Digitized by Google

Si l'on prend deux vases d'égale capacité, pouvant s'ajuster parfaitement, que l'on remplisse l'un de gaz hydrogène, l'autre de chlore, et qu'on les unisse, les deux gaz ne tardent pas à se mêler en vertu de la propriété de diffusion des gaz, qui est telle qu'ils se mêlent toujours de la manière la plus complète : en passant ensuite ce mélange à la lumière diffuse, on voit la couleur jaune-verdâtre diminuer et enfin disparaître : la combinaison est alors achevée, et l'on voit que le volume de cette combinaison est égal à celui du mélange; d'où il résulte que le gaz chlorhydrique est produit par l'union de volumes égaux d'hydrogène et de chlore, car il ne reste ni hydrogène ni chlore libres, et sans condensation, puisque le volume n'a pas changé. On reconnaît facilement qu'il ne reste pas de chlore en passant le gaz sur le mercure, ce métal n'étant pas attaqué; et l'on reconnaît aussi facilement qu'il ne reste pas d'hydrogène, parce que tout le gaz se dissout dans une petite quantité d'eau.

En faisant l'analyse du gaz chlorhydrique au moyen du potassium que l'on introduit dans une petite cloche courbe, ce métal ne tarde pas à absorber tout le chlore en s'y combinant : quand la réaction est terminée, on voit que le gaz qui avait été mesuré d'avance est réduit à moitié, et que le résidu est de l'hydrogène pur.

Comme on connaît les densités des deux gaz composants, on en déduit facilement leurs poids, et l'on trouve ainsi que cet acide est composé, pour 100, de

Hydrogène.	2,75
Chlore.	97,25
	100,00

Or les équivalents de ces deux corps sont représentés chacun par 2 volumes qui, en se combinant, donnent 4 volumes de gaz acide chlorhydrique : son équivalent est donc représenté par quatre volumes, et sa formule devient HCl.

On arrive au même résultat par les combinaisons qu'on lui fait contracter.

Le chlore, malgré son extrême affinité pour l'hydrogène, semble jusqu'ici ne former qu'une combinaison avec lui; au moins n'est-on pas certain qu'il en forme une autre bien réelle dont la formule serait HCl^2, et serait ainsi l'analogue de l'eau oxygénée.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore, quoique n'ayant pas une affinité pour l'oxygène assez

Digitized by Google

grande pour que les deux corps puissent se combiner directement, n'en forme pas moins un grand nombre de combinaisons avec lui; mais elles sont peu stables, c'est-à-dire qu'elles se décomposent très-facilement.

On connaît cinq combinaisons de ce genre bien définies :

L'acide hypochloreux. .	ClO
L'acide chloreux. . . .	ClO^3
L'acide hypochlorique. .	ClO^4
L'acide chlorique. . . .	ClO^5
L'acide perchlorique. . .	ClO^7.

Les autres acides connus, dont les formules sont Cl^3O^{13} et Cl^3O^{17}, ne sont que des combinaisons d'un équivalent d'acide chloreux avec deux d'acide chlorique et d'acide perchlorique, le premier $ClO^3 + 2\ ClO^5$ ou $Cl^2O^{10} = Cl^3O^{13}$, le second $ClO^3 + 2\ ClO^7$ ou $Cl^2O^{14} = Cl^3O^{17}$; ils n'offrent qu'un intérêt purement scientifique; et nous nous bornons à les citer avec leur formule simple et décomposée, pour faire voir que ces nombres, qui semblent contredire la loi des proportions multiples, y rentrent cependant, puisque ce ne sont pas des acides simples, mais complexes.

La plupart de ces acides étant le résultat de la décomposition de l'acide chlorique, tant par l'intervention de la chaleur que par celle de quelques agents spéciaux, c'est par cet acide que nous devons commencer.

ACIDE CHLORIQUE, ClO^5 = 75,5 ou 943,2.

L'acide chlorique a été retiré pour la première fois par Gay Lussac des chlorates découverts par Bertholet, qui les avait nommés *muriates oxygénés*. On ne le trouve ni libre ni combiné dans la nature, c'est toujours un produit de l'art.

L'acide chlorique, quand il est pur, est un liquide incolore, un peu oléagineux, qui doit être inodore; il est soluble en toute proportion dans l'eau; il a une réaction acide très-prononcée, et ne détruit pas les couleurs végétales. Il est toujours combiné au moins avec 1 équivalent d'eau.

Lorsqu'on le chauffe, il répand, dès la température de + 40°, un odeur vive et pénétrante en s'évaporant; si on élève davantage la température, il se décompose en chlore et oxygène, en acide

Digitized by Google

chloreux et oxygène, enfin en acide perchlorique et acide chloreux.

$$ClO^5 = Cl + O^5$$
$$ClO^6 = ClO^3 + O^3$$
$$2ClO^5 \text{ ou } Cl^2O^{10} = ClO^7 + ClO^3.$$

Cet acide est donc très-peu stable : aussi abandonne-t-il avec la plus grande facilité son oxygène aux corps combustibles ou oxydables; un morceau de papier bien sec, humecté de cet acide, s'enflamme immédiatement; avec de l'alcool anhydre il agit de même. Il change l'acide sulfureux en acide sulfurique.

$$6\,SO^2 + ClO^5,HO = 6SO^3 + HCl.$$

Son eau de combinaison intervenant, il se forme 1 équivalent d'acide chlorhydrique. Au contact de l'acide sulfhydrique les deux acides se décomposent; il se forme du soufre qui se dépose, de l'eau et du chlore.

$$ClO^5 + 5HS = 5HO + 5S + Cl.$$

On prépare cet acide en décomposant le chlorate de baryte par l'acide sulfurique qui forme avec la baryte une combinaison insoluble que l'on sépare au moyen de la filtration; la liqueur filtrée contient l'acide chlorique dissous dans une assez grande quantité d'eau que l'on ne peut faire évaporer par la chaleur; il faut avoir recours au vide sec, dont nous avons déjà parlé.

Il faut avoir soin de n'ajouter au chlorate de baryte que la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour saturer la baryte. L'équation suivante indique la réaction :

$$BaO, ClO^5 + SO^3, HO = BaO, SO^3 + ClO^5, HO.$$

On détermine facilement la composition de cet acide en soumettant à la chaleur le chlorate de potasse, qui est décomposé en oxygène, et en chlorure de potassium; la perte en poids après la calcination donne la quantité d'oxygène; et l'on détermine le chlore au moyen du chlorure de potassium restant, que l'on pèse. On trouve ainsi que cet acide contient pour 100, en poids :

Chlore.	46,87
Oxygène.	53,13
	100,00

et en volumes, 2 de chlore et 5 d'oxygène.

Cet acide n'a pas d'usage dans les arts, et n'est que rarement em-

Digitized by Google

ployé dans les laboratoires, quand il est libre; mais, à l'état de combinaison avec la potasse, il est au contraire employé, comme on le verra plus loin.

ACIDE PERCHLORIQUE, ClO^7 = 91,5 ou 1143,2.

Cet acide a été découvert par le comte de *Stadion*, à Vienne, en 1814, en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique.

On peut l'obtenir anhydre; il est alors solide et cristallisé, très-soluble dans l'eau, très-acide, inodore; il fond à + 45°, et distille à + 140°, sans se décomposer. C'est le plus stable de tous les oxacides du chlore, car on peut le chauffer à + 500°, sans qu'il s'altère; mais au rouge il se décompose en chlore et oxygène. Il rougit très-fortement la teinture bleue de tournesol sans la détruire; il ne réagit ni sur l'acide sulfureux, ni sur l'acide sulfhydrique.

On prépare cet acideen décomposant, dans une petite cornue de verre, le perchlorate de potasse, par l'acide sulfurique hydraté. On chauffe légèrement, et l'acide perchlorique distille; on condense les vapeurs au moyen d'un ballon tubulé, dans le col duquel pénètre celui de la cornue; on refroidit le ballon, pour ne pas perdre de vapeurs.

$$KO,ClO^7 + 2\,(SO^3,HO) = KO,HO,2SO^3 + \dot{C}lO^7,HO.$$

Cet acide, sans importance pour les arts, sert dans les laboratoires avec avantage pour séparer la potasse de ses sels, le perchlorate étant presque insoluble à froid.

Il est composé, pour 100, de chlore. . . . 38,77
oxygène. . : 61,23
100,00

ACIDE HYPOCHLORIQUE, ClO^4 = 67,5 ou 843,2.

L'acide hypochlorique a été découvert en 1814, par H. Davy, qui le nomma *oxyde de chlore :* c'est un liquide rouge foncé, qui donne des vapeurs jaune-verdâtre, beaucoup plus foncées que le chlore; il a l'odeur très forte, rappelant celle du chlore et du sucre brûlé, et il détruit les couleurs végétales; le mélange d'éther et d'acide carbonique solide le réduit à l'état cristallin. Cet acide est très-peu stable; la lumière et une température de + 65° le décomposent.

Il est décomposé par le phosphore, le soufre, etc., et souvent avec tant de violence qu'il y a détonation.

Digitized by Google

Lorsqu'on veut le combiner aux bases, il se dédouble comme l'acide hyponitrique, et produit un chlorite et un chlorate.

$$2\,ClO^4 \text{ ou } Cl^2O^8 + 2KO = KO, ClO^5 + KO, ClO^3.$$

Pour l'obtenir, on traite le chlorate de potasse par l'acide sulfurique. Cette opération est dangereuse à cause des détonations résultant de la décomposition de l'acide hypochlorique, qui ne manquent pas de se produire pour peu que la température s'élève; on ne doit la faire que dans une éprouvette plongée dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. On y met l'acide sulfurique, puis on y ajoute par petites portions le cinquième de son poids de chlorate de potasse pulvérisé, ayant soin d'agiter avec une baguette de verre chaque fois qu'on en ajoute pour favoriser l'action. Quand la réaction est achevée, la liqueur est d'une couleur rouge foncé; on l'introduit dans un petit ballon, parfaitement sec; car, s'il y avait de l'eau, comme il y a un excès d'acide sulfurique, la température pourrait s'élever assez pour produire une explosion; on adapte au ballon un tube à deux angles droits, dont la longue branche libre plonge dans un flacon contenant un peu d'eau distillée, ou au fond d'un flacon sec que l'on entoure d'un mélange réfrigérant, si on veut l'avoir sans eau; on place ensuite le ballon dans un bain-marie dont on ne doit pas élever la température au delà de + 30°. L'équation suivante donne la théorie de la réaction :

$$3(KOClO^5) + 3(SO^3HO) = 3(KO, SO^3) + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

En effet, $3ClO^5 = Cl^3O^{15}$ et $ClO^7 + 2ClO^4$ ou $Cl^2O^8 = Cl^3O^{15}$.

Nous n'avons donné ces détails au sujet d'un acide sans aucun usage que pour montrer qu'on doit se mettre en garde contre les accidents pouvant résulter du traitement du chlorate de potasse par l'acide sulfurique.

Il est composé pour 100 de :

Chlore.	52,56
Oxygène. . . .	47,44
	100,00

ACIDE CHLOREUX, ClO = 67,5 ou 743,2.

L'acide chloreux, découvert par M. Millon, est un gaz jaune-verdâtre, plus foncé que le chlore, dont il rappelle l'odeur; il ne se liquéfie pas à — 15°.

L'eau en dissout environ 6 fois son volume, et prend une belle

Digitized by Google

couleur jaune; il détruit les couleurs végétales; il est décomposé par une chaleur de +60°, avec une légère détonation en produisant de l'acide perchlorique, qui est la combinaison oxygénée la plus stable du chlore.

$$3ClO^3 \text{ ou } Cl^3O^9 = ClO^7 + Cl^2 + O^2.$$

Le mercure l'absorbe en partie en le décomposant promptement.

On le prépare en traitant le chlorate de potasse par l'acide nitrique et l'acide arsénieux : ce dernier agit seul, il se forme de l'acide arsénique.

$$AsO^3 + ClO^5 = AsO^5 + ClO^3.$$

Il est composé pour 100 de

Chlore.	59,64
Oxygène. . . .	40,36
	100,00

Cet acide en sans usage.

ACIDE HYPOCHLOREUX, $\dot{C}lO$ = 43,5 ou 643,2.

L'acide hypochloreux est, de tous les oxacides du chlore, le plus remarquable par le rôle qu'il joue dans les arts pour le blanchiment, pour lequel on l'emploie, non pas libre, mais combiné. Il est donc important de le connaître, pour comprendre comment il agit dans cette opération.

L'acide hypochloreux libre a été découvert par M. Balard en 1834. H. Davy avait déjà obtenu un gaz plus foncé que le chlore : il l'avait nommé par cette raison *euchlorine*, et avait cru reconnaître que ce gaz était composé de 2 volumes de chlore et de 1 d'oxygène, mais toujours plus ou moins mêlé avec du chlore libre.

L'acide hypochloreux est liquide, rouge foncé : son odeur, très-pénétrante, tient de celles du chlore et de l'iode en même temps; sa dentité est 2,98; il bout à + 20°, et produit une vapeur rougeâtre; il est décomposé par la chaleur, en produisant souvent une détonation; sa vapeur est très-soluble dans l'eau, qui en prend 200 fois son volume et se colore en jaune foncé; il détruit à l'instant les couleurs végétales; il attaque fortement la peau. L'acide chlorhydrique le décompose sous l'influence de l'eau : le chlore des deux acides est mis en liberté, et l'oxygène de l'un s'unit à l'hydrogène de l'autre pour former de l'eau.

$$Aq + ClO + HCl = Aq + 2Cl + HO.$$

Digitized by Google

Il agit sur les matières organiques colorantes et autres par son chlore et par son oxygène : c'est donc un corps oxydant, ainsi qu'on le voit dans la formule précédente, où son oxygène s'est combiné à l'hydrogène. C'est pourquoi, lorsqu'on le met en contact avec certains corps, il agit aussi énergiquement que l'eau oxygénée, sur laquelle il a l'avantage d'être plus facile et moins long à préparer. En effet, comme elle, il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb blanc.

Beaucoup de corps ayant de l'affinité pour l'oxygène, le phosphore, l'arsenic, l'hydrogène, l'ammoniaque, etc., le décomposent, et quelquefois en produisant une violente détonation.

Pour obtenir cet acide, on introduit dans un flacon bouchant à l'éméri, plein de chlore gazeux, de l'oxyde rouge de mercure, broyé très-fin et mêlé avec de l'eau ; on bouche le flacon et l'on agite : il faut de temps en temps déboucher le flacon pour faire rentrer de l'air, car autrement, le gaz étant absorbé entièrement, le flacon pourrait être brisé par la pression de l'air, ou au moins on ne pourrait plus le déboucher ; on agite jusqu'à ce que le gaz soit tout à fait décoloré : on doit mettre un excès d'oxyde de mercure, sans quoi il se ferait un chlorure de mercure soluble ; ce qu'il faut éviter ; il se forme alors un oxychlorure, c'est-à-dire une combinaison d'oxyde et de chlorure de mercure insoluble dans l'eau qui ne retient que l'acide hypochloreux produit ; on décante la liqueur pour la distiller dans le vide au bain-marie à + 15°.

$$Aq + 2Cl + 2\,HgO = (HgO, HgCl) + ClO + Aq.$$

M. Pelouze a indiqué un procédé au moyen duquel on l'obtient en plus grande quantité. On fait passer un courant de chlore sur de l'oxyde rouge de mercure obtenu par précipitation, puis calciné à 300° au moins ; car autrement l'action du chlore serait si vive que l'acide ne se formerait pas. Pendant que le chlore passe dans le tube contenant l'oxyde de mercure, on doit l'entourer de glace. La vapeur doit être condensée dans un flacon placé dans un mélange de glace et de sel.

L'acide hypochloreux se forme toutes les fois que l'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution étendue de potasse ou de soude, ou sur de la chaux hydratée. Dans ces circonstances, 2 équivalents de chlore réagissent sur 2 équivalents de la base ; l'un de ces derniers cède son équivalent d'oxygène à la moitié du chlore qui devient acide hypochloreux se combinant avec

Digitized by Google

l'autre équivalent de base, et l'autre moitié du chlore s'unit au métal de la base qui a cédé son oxygène : on a donc toujours ainsi un équivalent d'hypochlorite mêlé avec un équivalent de chlorure.

$$2\,Cl + 2\,CaO = CaO,\,ClO + CaCl.$$

C'est uniquement sous cette forme que l'acide hypochloreux est employé en grande quantité dans les arts. Quand il s'agira du potassium et du calcium, nous donnerons les détails de la préparation de ces hypochlorites, désignés dans l'industrie sous le nom de *chlorures décolorants*.

La composition de cet acide a été déterminée par M. Balard : en le décomposant par l'acide chlorhydrique gazeux, il a reconnu qu'il était formé de 2 volumes de chlore et de 1 d'oxygène; ce qui donne en poids, pour 100 :

Chlore.	81,59
Oxygène.	18,41
	100,00

CHLORURE DE NITROGÈNE, $NCl^3 = 120,5$ ou 1504,6.

Le chlorure de nitrogène a été découvert par Dulong en 1812. C'est un liquide oléagineux, jaunâtre, d'une odeur pénétrante; sa densité est 1,653. Ce corps est peut-être le moins stable de tous. Il produit par le moindre frottement une détonation violente : Dulong en fut deux fois victime, et presque tous les chimistes qui s'en sont occupés ont été blessés. Il est sans usage, même dans les laboratoires.

Ce corps se produit toutes les fois que de l'on met l'ammoniaque ou un sel de cette base en contact avec un excès de chlore, mais non quand, au contraire, c'est l'ammoniaque qui domine.

Nous n'avons cité ce corps que dans le but de mettre en garde contre les accident graves qui pourraient résulter de sa production dans quelques circonstances.

BROME, $Br = 78,3$ ou 1000. 1 litre de vapeur pèse $7^{gr},006$.

Le brome a été découvert par M. Balard en 1826, dans les eaux-mères des marais salants; il y est à l'état de combinaison. On l'a aussi trouvé combiné avec l'argent, au Mexique. Jamais on ne le rencontre à l'état de liberté.

Digitized by Google

Le brome est un liquide brun-rouge, d'une odeur désagréable, qui lui a fait donner son nom d'un mot grec qui veut dire *fétidité :* cette odeur ressemble plus à celle de l'acide hypochloreux qu'à celle du chlore. Le brome est extrêmement vénéneux ; une goutte tombant sur la peau produit l'effet d'une brûlure qu'on ne peut éviter même en lavant à grande eau et immédiatement : aussi ses vapeurs produisent-elles une vive irritation des poumons, et c'est un poison des plus énergiques, pour lequel il n'y aurait probablement aucun remède ; les parois de l'estomac seraient immanquablement perforées : on pourrait peut-être employer le carbonate d'ammoniaque avec quelque chance de succès, si l'on s'en servait dès les premiers moments de l'ingestion.

Sa dentité est de 2,996 ; à — 20°, il se solidifie ; à + 63, il entre en ébullition. Sa vapeur a une forte tension ; aussi, lorsqu'on verse une goutte de brome dans une éprouvette, il ne tarde pas à la remplir de vapeurs rouges dans lesquelles une bougie brûle de la même manière que dans le chlore ; la flamme est verte, et ne tarde pas à s'éteindre par l'action de l'acide bromhydrique qui s'est produit.

Le brome est un peu soluble dans l'eau, et la colore ; il forme, comme le chlore, un hydrate lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec elle. A 0° cet hydrate cristallise comme celui du chlore ; mais il n'est pas plus stable ; il se décompose à + 15°. Il est plus soluble dans l'alcool, et mieux encore dans l'éther.

Ses affinités sont du même genre que celles du chlore, avec lequel il a une grande analogie ; mais elles sont moins énergiques avec les corps électro-positifs, et plus puissantes avec les corps électro-négatifs. C'est pourquoi le chlore lui enlève l'hydrogène et les métaux avec lesquels il peut se combiner ; ce qui donne le moyen de l'en séparer ; mais, si l'on fait agir le brome sur les combinaisons oxygénées du chlore, ce dernier, au contraire, est isolé à son tour.

Le brome détruit les matières colorantes, comme le chlore, avec moins d'énergie cependant ; à la température rouge et sous l'influence de la lumière, il décompose l'eau en s'emparant de l'hydrogène pour produire de l'acide bromhydrique.

PRÉPARATION.

On retire toujours le brome des eaux-mères des marais salants : les salines de Théodorshalle, en Allemagne, sont celles qui en fournissent le plus. Il paraît probable que M. Liebig a aperçu le brome le premier ; mais il l'a confondu avec le protochlorure d'iode, avec

Digitized by Google

lequel il a une grande ressemblance. Dans ces différentes eaux, le brome est combiné avec le magnésium ; on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte jaune : on y ajoute alors de l'éther ; on agite vivement en tenant le vase bouché. L'éther dissout le brome ; et, comme la dissolution éthérée est plus légère que l'eau-mère, elle monte en dessus, comme ferait de l'huile ; elle est colorée en rouge hyacinthe.

On sépare les deux liqueurs par décantation, et l'on enlève le brome de la dissolution éthérée au moyen de la potasse caustique, ce qui produit du bromate de potasse et du bromure de potassium qui se déposent ; l'éther peut ainsi servir à plusieurs opérations successives, sans avoir besoin d'être distillé.

Le mélange des deux combinaisons salines doit être chauffé au rouge pour décomposer le bromate, qui perd son oxygène et se transforme en bromure.

On pulvérise la masse saline, on la mêle avec du bioxyde de manganèse en poudre ; on introduit dans une cornue tubulée en verre, que l'on adapte à un tube en U effilé à son extrémité, et qui est placé dans un vase pour y être refroidi par un courant d'eau ; on ajoute alors, par la tubulure de la cornue, de l'acide sulfurique en quantité convenable, et l'on chauffe légèrement. Le brome ne tarde pas à se dégager sous forme de vapeurs rouges, qui se condensent dans le tube récipient avec de la vapeur d'eau ; cette dernière, se condensant aussi, retient en dissolution le chlorure de brome qui a pu se produire, si dans le traitement primitif on a employé un excès de chlore : le brome se dépose au-dessous. Quand l'opération est terminée, on sépare les deux liquides, et l'on distille le brome sur du chlorure de calcium en poudre, avec lequel on le laisse en contact quelque temps pour retenir l'eau. Les deux réactions sont expliquées par les équations suivantes :

$$MgBr + Cl = MgCl + Br$$

$$6Br + 6KO = 5KBr + KO,BrO^5$$

$$5KBr + MnO^2 + 2(SO^3,HO) = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Le brome accompagne l'iode dans les combinaisons qui composent les eaux-mères des soudes de varech. Nous verrons à cet article comment on le sépare de l'iode.

Le brome n'est employé dans les arts que pour la photographie ; dans les laboratoires on s'en sert pour séparer l'iode du brome combinés ensemble avec un métal ou avec l'hydrogène, et pour des réactions sur les corps organiques.

Digitized by Google

COMBINAISONS DE BROME.

ACIDE BROMHYDRIQUE, HBr = 79,3 ou 1012,5.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'un odeur piquante très-analogue à celle de l'acide chlorhydrique, auquel il ressemble beaucoup; il répand d'épaisses fumées pesantes au contact de l'air; sa densité est de 2,731; il peut être liquéfié et solidifié par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; il éteint les corps en combustion, et n'est pas propre à entretenir la respiration des animaux; il est très-fortement acide; il ne détruit pas les couleurs végétales, mais il rougit la teinture bleue du tournesol; il est encore plus soluble dans l'eau que le gaz chlorhydrique; quand l'eau en est saturée, elle est fumante; sa dissolution a une densité de 1,3.

Il est indécomposable par la chaleur. Le chlore le décompose; il s'empare de l'hydrogène et le brome est mis en liberté. L'affinité du brome pour l'hydrogène, quoique très-grande, est beaucoup moindre que celle du chlore, car il ne peut se combiner directement avec lui. Les métaux, en général, le décomposent, au moins à chaud, en se combinant avec le brome. L'acide nitrique le décompose : il se forme de l'eau, et le brome colore la liqueur; si l'on chauffe, il passe à l'état de vapeurs.

PRÉPARATION.

Le plus sûr moyen d'obtenir l'acide bromhydrique pur consiste à traiter le bromure de phosphore par l'eau : il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique.

$$Ph\,Br^3 + 3\,HO = PhO^3 + 3\,HBr.$$

La préparation du bromure de phosphore étant dangereuse, on n'opère que sur de petites quantités à la fois, dans un tube de verre posé horizontalement, dans lequel on place de petits fragments de phosphore séparés par du verre concassé; on fait arriver très-lentement de la vapeur de brome.

On l'obtient sans danger en traitant la naphtaline par le brome : ce carbure d'hydrogène cède son hydrogène au brome par l'action de la chaleur.

Cet acide est sans usage; il est composé de volumes égaux de vapeur de brome et d'hydrogène, et pour 100 en poids :

Brome.	98,74
Hydrogène. . .	1,26
	100,00

Digitized by Google

ACIDE BROMIQUE, BrO^5 = 118,3 ou 1500.

On ne connaît encore que deux oxacides du brome : l'acide bromique et l'acide hypobromeux, auquel on a donné ce nom en raison de son identité de composition avec l'acide hypochloreux, pensant avec raison qu'il est probable que l'on parviendra tôt ou tard à produire la même série.

L'acide bromique est faiblement acide; il rougit cependant la teinture de tournesol; mais il finit par la décolorer. On ne le connaît qu'en combinaison avec l'eau : si on veut la lui enlever, il se décompose; il présente d'ailleurs les mêmes propriétés que l'acide chlorique, l'alcool le décompose très-vivement, et produit de l'acide et de l'éther acétique et du brome.

Il est sans aucun usage. Il se produit dans les mêmes circonstances que l'acide chlorique.

Il est composé de 2 volumes de vapeur de brome et de 5 d'oxygène, et en poids, pour 100 :

Brome.	66,66
Oxygène. . . .	33,34
	100,00

ACIDE HYPOBROMEUX, BrO = 86,^{3} ou 1100.

Lorsqu'on traite les hydrates pulvérulents de baryte, de strontiane ou de chaux par la vapeur de brome, il se produit des combinaisons plus ou moins rouges, que l'on croit être analogues aux hypochlorites; leurs dissolutions, qui sont jaunâtres, agissent comme décolorants, mais on n'est pas encore parvenu à isoler l'acide hypobromeux, si réellement il existe dans ces combinaisons. L'hypobromite de chaux est employé pour la daguerréotypie.

On n'a pu encore obtenir les autres acides de la série que produit le chlore.

L'acide hypobromeux doit être composé de 2 volumes de vapeur de brome et de 1 d'oxygène; et en poids, pour 100 :

Brome.	90,91
Oxygène. . . .	9,09
	100,00

Digitized by Google

BROMURE DE NITROGÈNE, NB^3, = 234,9 ou 3175.

Le bromure de nitrogène est un liquide brun foncé, oléagineux, très-pesant, très-fulminant, très-volatil, d'une odeur repoussante, irritant fortement les yeux, décomposé par les acides chlorhydrique et bromhydrique, et, de même que le chlorure de nitrogène, par l'ammoniaque. On ne peut l'obtenir qu'en décomposant le chlorure de nitrogène par le bromure de potassium; il est donc très-dangereux à préparer. L'équation suivante explique comment la réaction se produit.

$$NCl^3 + 3KBr = NBr^3 + 3KCl.$$

CHLORURE DE BROME.

Lorsqu'on met en présence du chlore et du brome, ils se combinent, et produisent un liquide moins coloré que le brome et d'une saveur désagréable : son odeur est très-pénétrante ; il répand des vapeurs d'un jaune intense qui provoquent les larmes ; il détruit les couleurs végétales ; il est soluble dans l'eau, qui se colore en jaune foncé ; il est très-soluble dans l'éther. Si l'on traite cette solution successivement par de petites quantités d'eau, le chlore, selon Serullas, se change peu à peu en acide chlorhydrique que cette eau dissout, et le brome reste enfin seul en dissolution dans l'éther. Mis en contact avec les bases, il se produit un chlorure, un bromure et un bromate. Il sert quelquefois à préparer les plaques pour le daguerréotype.

IODE. I, = 125, 3 ou 1586. 1 litre de vapeur pèse 11gr, 303.

L'iode a été découvert en 1811 par Courtois, salpétrier de Paris. H. Davy, et surtout Gay-Lussac, ont étudié ce corps, dont la connaissance est venue à l'appui de l'opinion récemment émise au sujet de la nature du chlore, que beaucoup de chimistes ne pouvaient encore se résoudre à regarder comme un corps simple.

On ne le trouve jamais libre, si ce n'est dans l'air, en quantité excessivement petite ; mais il existe à l'état de combinaison dans beaucoup de plantes marines, même dans la plupart de celles qui croissent dans les eaux douces, selon M. Châtin, dans l'eau de mer et celle des salines, dans les eaux douces, dans les houilles à Comentry et en Silésie, et probablement dans celles d'autres localités dans lesquelles on ne l'a pas recherché ; on le trouve aussi au Mexique, au Chili, combiné, ainsi que le brome et le chlore, avec l'ar-

Digitized by Google

gent; ce sont les fucus, les varechs, les éponges qui en donnent le plus.

Le chlore, le brome et l'iode, dont les propriétés sont si analogues, se trouvent ainsi toujours associés; nous verrons, en avançant, qu'il en est de même pour tous les corps dont les propriétés se ressemblent le plus : ainsi nous trouverons la potasse avec la soude, la chaux avec la magnésie, la baryte avec la strontiane, le soufre avec le sélénium, etc. Ce fait remarquable n'a cependant rien d'étonnant; il est, en effet, une conséquence des phénomènes géologiques qui, à leurs diverses époques, ont dû réunir les substances que pouvaient produire des combinaisons dans les conditions de température de ces différentes révolutions successives.

L'iode est un corps solide, d'un gris brunâtre ayant l'éclat métallique; sa couleur ressemble à celle du graphite et du peroxide de manganèse cristallisé que l'on trouve dans la nature; son odeur a quelque analogie avec celle du chlore et du brome, mais en diffère assez cependant pour être caractéristique; sa pesanteur spécifique est 4,948: il fond à + 107°; à + 180°, il entre en ébullition : mais bien avant ce terme il produit des vapeurs violettes magnifiques, qui ont déterminé son nom, d'un mot grec qui veut dire *violet*. Ces vapeurs, lorsqu'elles sont très-abondantes, interceptent la lumière tant elles sont intenses. La densité de cette vapeur est la plus grande que l'on connaisse; elle dépasse celle de l'étain et du mercure; elle est 8,716.

Ces vapeurs, par leur condensation, se solidifient sous forme de cristaux, qui sont des lames rhomboïdales.

L'iode est peu soluble dans l'eau, qui n'en prend environ que $\frac{1}{7,000}$ de son poids : cependant il la colore assez fortement en jaune clair. Il est beaucoup plus soluble dans l'acool, qui se colore en brun, dans l'éther, dans les dissolutions d'acide iodhydrique et de quelques sels, dans le sulfure de charbon, dans le chloroforme. Sa dissolution dans l'acide iodhydrique, placée dans un flacon non bouché, laisse déposer l'iode sous forme d'octaèdres très-allongés, qui peuvent acquérir plus d'un centimètre de longueur; cet effet est dû à la décomposition lente de l'acide iodhydrique.

L'iode ne peut se combiner directement ni à l'oxygène ni à l'hydrogène, pour lequel il a bien moins d'affinité que le chlore et le brome; il agit cependant sur les matières organiques, car il jaunit immédiatement la peau et est vénéneux, mais il ne détruit que faiblement les couleurs végétales. Il ne décompose pas l'eau sous l'influence de la lumière. Il a plus d'affinité pour l'oxygène que n'en ont le chlore et le brome. Sa propriété la plus remarquable, qui per-

Digitized by Google

met d'en reconnaître les plus faibles quantités, est de colorer l'amidon en bleu, et de produire ainsi ce que l'on nomme iodure d'amidon. Pour reconnaître s'il y a de l'iode combiné dans un liquide, on y ajoute une dissolution très-faible d'amidon; on incline au-dessus un flacon contenant du chlore liquide, sans en verser : l'atmosphère du flacon, en s'écoulant sur le liquide à examiner, suffit pour mettre l'iode en liberté et colorer l'amidon. Si l'on versait du liquide, on mettrait peut-être trop de chlore, et l'amidon ne se colorerait pas; il se serait formé de l'acide iodique, qu'il faudrait alors décomposer par l'acide sulfureux. Avant 1814, on s'est servi de cette propriété pour faire une fraude très-préjudiciable. A cette époque, l'indigo était fort cher; on colorait de l'amidon avec de l'iode, on le remettait en pain en le broyant avec de l'indigo : il ne fut pas difficile de reconnaître la fraude dès qu'on put la soupçonner. En effet, cet iodure est soluble dans l'eau bouillante, et si l'on filtre la liqueur, qui est sensiblement incolore, elle redevient bleue en refroidissant, ce que ne fait pas l'indigo.

PRÉPARATION.

La fabrication de l'iode a pris une assez grande importance depuis que ce corps, dont on ne connaissait pas les propriétés médicales, et qui n'était considéré dans le principe que sous le point de vue scientifique, a reçu une application des plus heureuses dans le traitement de quelques maladies.

La plus grande partie de l'iode s'extrait des eaux-mères provenant du traitement des cendres des fucus et varechs, après en avoir retiré par cristallisation le chlorure de potassium, le sulfate de potasse et le carbonate de soude. Ces eaux, saturées encore des sels qui ont cristallisé, contiennent de plus de l'iodure, du bromure et du chlorure de sodium, du sulfure de sodium, de l'hyposulfite de soude provenant de l'altération d'une partie de ce sulfure, du sulfite de soude et du sulfate de chaux.

Il faut commencer par décomposer les sulfures, hyposulfites, sulfites et carbonate, en chauffant l'eau-mère après y avoir ajouté assez d'acide sulfurique pour que la liqueur rougisse faiblement le papier de tournesol; on porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide sulfhydrique ni sulfureux, on retire la chaudière du feu, et on laisse reposer la liqueur pour qu'elle s'éclaircisse, puis on la décante. On peut, avec moins d'inconvénients, détruire les sulfures, etc., en desséchant l'eau-mère et calcinant le résidu avec

Digitized by Google

un peu de peroxyde de manganèse comme l'a proposé Barruel, et l'on reprend ensuite par l'eau. La dissolution, dans l'un ou l'autre procédé, doit être évaporée au point de marquer 25° au pèse-sel ; on ajoute alors du sulfate de cuivre et un peu de limaille de fer. La liqueur étant un peu acide, le fer décompose l'eau, et, sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se forme du sous-iodure de cuivre (protoiodure) qui est presque insoluble et qui se dépose. On peut remplacer avantageusement la limaille de fer par du sulfite de soude, comme l'ont proposé Serullas et MM. Soubeiran et Duflos.

On pourrait demander pourquoi, devant ajouter du sulfite de soude, on s'est donné la peine de le détruire d'abord quand il se trouvait d'avance tout formé dans la liqueur, et en conclure que sa destruction était inutile; ceci demande à être expliqué pour éviter toute fausse interprétation. Si le sulfite y était seul, on devrait le laisser; mais il est accompagné de sulfure qui précipiterait le cuivre et empêcherait en partie la formation du sous-iodure, et au moins s'y mêlerait; de là la nécessité de le faire disparaître en le décomposant, ce qui ne peut se faire sans décomposer en même temps le sulfite et l'hyposulfite.

Le sous-iodure de cuivre est recueilli sur des filtres, lavé, puis desséché parfaitement; on le mêle alors avec son poids de peroxyde de manganèse, et l'on chauffe dans un appareil distillatoire. L'oxygène du peroxyde, en se dégageant, oxyde le cuivre, et l'iode mis en liberté le volatilise; dans e commencement, il passe un peu d'eau, puis on remplace le premier récipient par un autre très-sec.

Ce procédé est avantageux dans tous les cas, surtout quand l'iode est peu abondant, comme dans les eaux-mères provenant du traitement du nitrate de soude, qui en contient de faibles quantités.

Les eaux-mères contiennent aussi du brome qui s'y trouve combiné avec le magnésium : il est nécessaire, avant de les évaporer, d'ajouter de la chaux pour former du bromure de calcium que la chaleur ne décompose pas comme celui de magnésium. Il reste dans l'eau dont on a précipité l'iode, et pour l'en séparer, on distille la liqueur après y avoir ajouté du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, puis on le purifie par le procédé qui a été indiqué.

L'iode du commerce n'est pas très-pur : pour le purifier, M. Millon le convertit en iodure de potassium dont on dissout le quart et traite par le chlore qui le précipite, il se redissout par l'excès de ce réactif; on ajoute alors la dissolution des trois quarts mis de côtés, et l'iode se précipite alors en entier; on le lave et on sèche.

Digitized by Google

Pour s'assurer de sa pureté, on le chauffe dans une petite capsule : tout doit se volatiliser, ou bien on le traite par l'alcool; celui-ci doit le dissoudre sans résidu.

APPAREIL POUR LA SUBLIMATION DE L'IODE.

La sublimation de l'iode s'opère en grand dans des cornues en fonte, BB (*fig.* 35), placées dans une caisse en fonte A remplie de sable, et pouvant contenir six cornues, trois de chaque côté. La caisse est chauffée par un foyer F. Les vapeurs d'iode se rendent dans les récipients E, dans lesquels s'engagent les cols des cornues, qui ne doivent avoir que peu de saillie en dehors du sable pour qu'ils ne soient pas obstrués par l'iode qui s'y condenserait. Les récipients ont un double fond G, G, percé de trous par lesquels l'eau condensée s'égoutte : on les ferme au moyen d'un couvercle qui doit être luté. Les récipients sont munis de tubes F, F, par où les vapeurs d'iode non solidifiées peuvent se dégager dans une espèce de chambre de condensation.

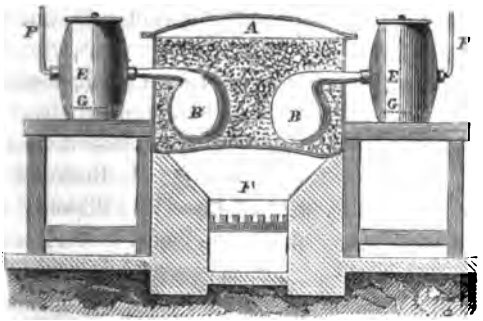


Fig. 35

On charge chaque cornue de 20 kilogrammes d'iode, et l'on fait plusieurs distillations avant d'enlever les cristaux déposés dans les récipients pour les faire augmenter de volume.

L'iode est employé pour le traitement du goître et des maladies scrofuleuses; on l'a quelquefois employé pour les affections goutteuses, les maladies syphilitiques, l'hydrocèle; en injections, en frictions et intérieurement : 1° en teinture que l'on prépare en dissolvant à chaud 1 partie d'iode dans 12 d'alcool (à 89° ou 38° Cartier), puis on filtre. Pour les injections, cette teinture doit être mêlée avec son volume d'eau, et l'on filtre pour séparer l'iode qui se dépose en partie. 2° On emploie aussi l'iode en nature pour résoudre les tumeurs et les glandes : on saupoudre un morceau de ouatte avec 5 à 20 grammes d'iode; on recouvre d'une autre ouatte de même dimension que la première; on applique sur la partie malade, et l'on enveloppe d'une toile.

Digitized by Google

On dissout aussi l'iode dans l'huile d'amandes douces : on prend 1 partie d'iode et 12 d'huile; on triture dans un mortier, avec une partie de l'huile, la totalité de l'iode, puis on ajoute le reste de l'huile; on chauffe au bain-marie pendant une heure; on filtre et aromatise avec l'essence d'amandes amères. Cette préparation est proposée pour remplacer l'huile de foie de morue. M. Berthé, pour mieux imiter cette huile, a proposé d'y ajouter une quantité de phosphore qui soit 1/50 du poids de l'iode; le phosphore doit être dissous à part dans une portion de l'huile.

La pommade pour frictions est préparée en triturant 1 partie d'iode avec 12 d'axonge. On emploie aussi l'iodure d'amidon en sirop.

L'iode a été essayé comme moyen d'empêcher les effets de poisons actifs, tels que celui des crotales et le curare. M. Brainard, professeur de chimie au collége médical de Chicaye (Illinois) a présenté, le 28 novembre 1853, un mémoire dans lequel il décrit ses expériences. Il applique une ventouse sur la morsure du serpent venimeux, puis il injecte une solution alcoolique d'iode, et l'animal n'éprouve alors aucun accident. Pour répéter l'expérience devant l'Académie, à défaut de serpent on a injecté sous la peau de l'animal le poison américain nommé curare, et les mêmes résultats salutaires se sont produits. L'expérience a montré ensuite que l'iode agissait comme caustique seulement, et ne décomposait par le poison. Le brome et le chlore naissant produisent le même effet curatif que l'iode, mais plus sûrement que lui, car ils décomposent la matière vénéneuse. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 825.) Enfin on l'emploie maintenant en fumigations pour le traitement des affections de poitrine.

On s'en sert, en outre, pour la préparation des plaques daguerriennes.

COMBINAISONS DE L'IODE.

ACIDE IODHYDRIQUE, HI. = 126,3 ou 1598,5. 1 litre pèse 5gr,696.

L'acide iodhydrique ne se rencontre jamais dans la nature : c'est un gaz incolore, très-fumant lorsqu'on le met au contact de l'air; son odeur a beaucoup d'analogie avec celle de l'acide chlorhydrique, et est aussi irritante; soumis à un froid considérable, il se liquéfie et se solidifie sans se colorer. Il n'entretient pas la respiration, et il éteint les corps en combustion. Sa dentité est de 4,443. Il est

Digitized by Google

décomposé en partie par la chaleur rouge ; il est excessivement soluble dans l'eau, qui en prend près de 600 fois son volume ; lorsqu'elle en est saturée si on la soumet à l'ébullition une partie du gaz se dégage, et lorsque la température arrive à + 128° elle reste constante, et l'acide qui distille a une densité de 1,07.

Le gaz acide iodhydrique sec est inaltérable à l'air ; mais lorsqu'il est humide, et, à plus forte raison, lorsqu'il est en dissolution dans l'eau, l'oxygène de l'air se combine lentement et successivement à son hydrogène, et l'iode mis en liberté est dissout par la portion non décomposée qu'il colore ; la décomposition continuant, il n'y a plus assez d'acide pour dissoudre l'iode isolé : c'est alors qu'il cristallise en octaèdre. Cette décomposition montre que l'affinité de l'iode pour l'hydrogène est bien plus faible que celle du chlore ; aussi l'acide iodhydrique est-il décomposé par ce corps :

$$HI + Cl = HCl + I.$$

Le brome agit comme le chlore.

Malgré cette affinité moins grande de l'iode pour l'hydrogène, et peut-être même à cause de cela, l'iode semble faire trois combinaisons définies avec le corps : en effet par la concentration de la dissolution d'acide iodhydrique dans l'eau, il arrive un moment où il distille un liquide qui bout à + 128°, et qui contient alors :

$$HI,11HO.$$

Si l'on y dissout de l'iode, et que l'on concentre autant que possible par l'évaporation, on obtient un liquide brun-rouge qui bout à + 142°, mais qui se décompose à cette température : il est composé de $HI^5,9HO$. En traitant cette liqueur par l'eau, il se dépose 3 équivalents d'iode ; la dissolution retient une combinaison à laquelle on attribue la formule HI^2.

Presque tous les métaux décomposent cet acide ; ils se combinent à l'iode en mettant l'hydrogène en liberté. Le mercure produit le même effet ; aussi ne peut-on recueillir ce gaz sur le mercure qu'avec peine.

Les acides nitrique, sulfurique, chlorique, bromique, iodique, le décomposent. Les sels qui perdent facilement une partie de leur oxygène le décomposent aussi.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on veut obtenir le gaz iodhydrique, on introduit dans un tube fermé à l'une de ses extrémités des couches alternant de

Digitized by Google

8 parties de phosphore humide et 1 d'iode avec du verre grossièrement pilé; on recouvre le tout de poudre de verre, on adapte un tube au moyen d'un bouchon, et l'on chauffe doucement : il se produit successivement de l'iodure de phosphore, que l'eau décompose, et le gaz iodhydrique se dégage; on le reçoit dans les éprouvettes bouchant à l'émeri et parfaitement sèches, en les tenant renversées. Le tube abducteur plongeant au fond, le gaz, très-pesant, déplace l'air, et, lorsqu'on voit les vapeurs sortir entre le tube et l'ouverture du bouchon de liége qui le maintient, on retire lentement le tube pour ne pas faire rentrer de l'air par le déplacement; on enlève le bouchon de liége pour mettre celui de verre. Lorsque l'opération est finie, on trouve les parois du tube tapissées de petits cristaux cubiques blancs : ces cristaux ne se produisent que lorsqu'on met un excès de phosphore, parce que, dans ce cas, il se produit de l'hydrogène phosphoré qui s'unit à une partie de l'acide iodhydrique, ce qui produit une sorte de combinaison saline, car l'hydrogène phosphoré, qui est constitué comme l'ammoniaque, se comporte ici comme lui. Ces cristaux ont pour composition PH^3,HI.

On le prépare plus commodément, selon F. Darcet, en chauffant dans un tube fermé par un bout un mélange d'iode et d'acide phosphoreux, évaporé préalablement au point de dégager de l'hydrogène phosphoré : le dégagement se fait régulièrement et si rapidement que l'on peut dans ce cas le recevoir sur le mercure.

Il est sans usage. Il est composé de volumes égaux de vapeur d'iode et d'hydrogène sans condensation, et en poids, pour 100 :

Iode.	99,216
Hydrogène. .	0,784
	100,000.

Les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, sont donc constitués de même, volumes égaux de chlore, brome et iode, avec l'hydrogène sans condensation; et leurs équivalents sont de même représentés par 4 volumes, puisqu'il en faut cette quantité pour neutraliser exactement 4 volumes ou 1 équivalent d'ammoniaque.

ACIDE IODIQUE, IO^5 = 165,3 ou 2086.

L'acide iodique, découvert par H. Davy, est solide, incolore, inodore; il est très-soluble dans l'eau, et même déliquescent. En

Digitized by Google

évaporant convenablement sa dissolution, on obtient des cristaux volumineux, transparents, qui sont des tables à six faces; l'eau-mère, évaporée de nouveau, produit de nouveaux cristaux, et ainsi de suite jusqu'à la fin. La dissolution rougit le tournesol, puis le détruit; il fait en général passer au jaune pâle toutes les couleurs végétales.

L'acide iodique peut être obtenu anhydre en le desséchant à + 170°. Les cristaux sont composés de 1 équivalent d'acide et de 1 d'eau; la formule est IO^5,HO. Ces cristaux, chauffés à + 130° jusqu'à ce que le poids ne varie plus, perdent les deux tiers de leur eau; il reste un hydrate à 1/3 d'équivalent d'eau, et que l'on représente par la formule $3\ IO^5 + HO$ ou bien $(IO^5)^3$, HO.

Si on chauffe l'acide iodique à la température rouge, il se décompose, comme les acides chlorique et bromique, en iode et oxygène. Chauffé avec le soufre, le charbon et les matières combustibles, il les brûle en produisant une détonation.

Il se combine avec les acides azotique et phosphorique; les produits sont cristallisables; avec l'acide borique, il en donne un qui ne peut cristalliser, mais qui est plus stable que l'acide iodique seul, car il ne se décompose pas à la même température.

Il se combine en diverses proportions avec l'acide sulfurique; l'une de ces combinaisons produit des cristaux jaunâtres qui fondent, puis se subliment sans altération quand on les chauffe : il ne faut pas cependant élever trop fortement la température, car alors il y a décomposition partielle.

Quand on lem êle avec l'acide iodhydrique, les deux acides se décomposent, il se forme de l'eau, et l'iode se dépose, comme l'indique l'équation suivante :

$$5HI + IO^5 = 5HO + 2I.$$

Les acides organiques qui contiennent tous du carbone et de l'hydrogène le décomposent en se détruisant eux-mêmes : l'iode se dépose; l'oxygène, brûlant le carbone et l'hydrogène, produit de l'eau et de l'acide carbonique qui se dégage avec effervescence.

PRÉPARATION.

On peut obtenir l'acide iodique par plusieurs procédés : 1° par l'action du chlore sur l'iode en suspension dans l'eau, qui est le procédé de M. Liebig, et qui a l'inconvénient de nécessiter une série d'actions semblables, une petite partie seulement de l'iode étant transformée chaque fois en acide; 2° en traitant l'iode par 5 fois son poids d'acide nitrique fumant ne contenant pas d'acide nitreux ni hyponitrique

Digitized by Google

qui détruiraient l'acide iodique à mesure qu'il se formerait : c'est le procédé le plus court. Mais le meilleur est celui dans lequel on emploie la réaction de l'acide chlorique sur l'iode. Le chlore, qui a plus d'affinité que l'iode pour l'hydrogène, en a moins que lui pour l'oxygène ; et par cela même que le chlore décompose l'acide iodhydrique, l'iode décompose l'acide chlorique et tout autre oxacide du chlore. Si donc on fait un mélange de 16 grammes d'iode avec 15 de chlorate de potasse dans 80 d'eau, et qu'on y ajoute des traces d'acide nitrique, ce dernier met en liberté une quantité correspondante d'acide chlorique en se combinant à la potasse : cet acide chlorique en présence de l'iode se change en chlore qui se dégage et en oxygène qui produit de l'acide iodique ; et chaque portion d'acide iodique formé décomposant à son tour son équivalent de chlorate de potasse, l'acide chlorique en entier finit par être déplacé et par convertir entièrement l'iode en acide iodique. La petite quantité d'acide nitrique introduite dans le mélange n'a donc pour but que de commencer la décomposition du chlorate de potasse, et l'opération marche naturellement ensuite par l'action de l'acide iodique produit ; si l'on avait d'avance de l'acide iodique, on pourrait très-bien le substituer à l'acide nitrique.

L'acide iodique n'étant pas seul, on le neutralise par du carbonate de soude, puis on ajoute une dissolution de chlorure de barium, ce qui donne du chlorure de sodium qui reste en dissolution et de l'iodate de baryte, presque insoluble à froid, qui se dépose sous forme d'une poudre cristalline blanche que l'on peut laver avec de l'eau distillée froide pour le purifier.

En mettant l'iodate de baryte en suspension dans l'eau, et, le traitant, à la température de l'ébullition, par les 2/9 de son poids d'acide sulfurique concentré que l'on étend préalablement de 10 fois son poids d'eau, il se forme du sulfate de baryte, qui est aussi insoluble à chaud qu'à froid ; on n'a plus qu'à filtrer le liquide dans lequel l'acide iodique est dissout, et à le faire évaporer convenablement, jusqu'à consistance sirupeuse ; au bout de quelques jours, on y trouve de gros cristaux d'acide iodique.

On n'en fait usage que dans les laboratoires.

L'acide iodique est composé en volumes de 2 de vapeur d'iode et de 5 d'oxygène et en poids pour 100 de

Iode.	76,04
Oxygène. . .	23,96
	100,00

Digitized by Google

ACIDE PERIODIQUE, $IO^7 = 181,3$ ou 2286.

Cet acide, qu'on ne rencontre ni libre ni combiné dans la nature, a été découvert en 1833 par Magnus et Ammermüller ; il est susceptible de cristalliser en prismes rhomboïdaux obliques incolores, qui contiennent 5 équivalents d'eau. Ces cristaux fondent à la température de +130°, ils perdent leur eau de cristallisation à +200° ; mais alors l'acide se décompose en produisant deux équivalents d'oxygène et un d'acide iodique qui est plus stable, tandis que c'est l'acide perchlorique qui est le plus stable des oxacides du chlore.

Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le phosphore le décompose en prenant l'oxygène, il se forme de l'acide phosphorique, et l'iode le sublime; quelquefois il se produit de l'oxyde de phosphore; le soufre n'a aucune action sur lui, il oxyde des métaux et forme des sousiiodates; il est décomposé par les acides sulfureux, chlorhydrique, sulfhydrique, iodhydrique.

On obtient cet acide en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de soude à laquelle on ajoute de la soude caustique; de telle manière qu'il y ait un équivalent d'iodate, trois de soude et deux de chlore : deux équivalents de soude perdent leurs deux équivalents d'oxygène qui s'ajoutent à l'acide iodhydrique et les deux équivalents de sodium, restant libres, se combinent au chlore.

$$NaO, IO^5 + 3\,NaO + 2\,CL = (NaO)^2, IO^7 + 2\,Na\,CL.$$

Il se produit, comme on voit, un periodate bibasique de soude qui est presque insoluble à froid et qui se dépose dans la liqueur sous forme de petites houppes soyeuses ou de poudre blanche; on décante la liqueur; on lave ce dépôt à plusieurs reprises avec un peu d'eau distillée, puis on le dissout dans un peu d'acide nitrique, ne contenant ni acide hyponitrique ni acide nitreux, qui décomposeraient l'acide periodique : dans la dissolution on verse du nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité jaune-rougeâtre qu'on fait égoutter, puis dissoudre à chaud dans l'acide nitrique qui produit un sel soluble, cristallisable lorsqu'on évapore la liqueur au bain-marie. Ces cristaux, traités par l'eau, se décomposent. Le premier sel, dont la formule est $(AgO)^2, IO^7$, se reproduit, et un équivalent d'acide periodique reste en dissolution; on décante, on évapore, et l'acide cristallise; on traite de nouveau le sel basique qui s'est déposé, et ainsi de suite.

On peut employer le nitrate de plomb au lieu du nitrate d'argent.

Digitized by Google

Le periodate de plomb lavé est décomposé par l'acide sulfurique, dont il ne faut pas mettre un excès.

On peut enfin décomposer l'iodate de baryte par la chaleur presque rouge. Il se produit du periodate de baryte insoluble, qu'on lave et décompose comme celui de plomb.

L'acide periodique est composé de 2 volumes de vapeur d'iode et de 7 d'oxygène, et en poids, pour 100, de

Iode.	66,38
Oxygène. . .	30,62
	100,00

Il est sans usage dans les arts; mais, en raison de la presque insolubilité du periodate basique de soude, il peut aussi bien servir, dans les laboratoires, pour caractériser et séparer la soude, que l'acide perchlorique pour la potasse : il faut seulement, avant d'employer cet acide, rendre la dissolution basique au moyen de la potasse pure.

ACIDE HYPO-IODIQUE, IO^4 = 157,3 ou 1986

L'acide hypo-iodique a été découvert par M. Millon; il est solide, pulvérulent, jaune; la lumière le décompose à la longue; à la température de + 180°, il se décompose en iode et acide iodique; il n'est pas soluble dans l'eau, qui, à froid, est sans action sur lui, mais à + 100° le décompose comme la chaleur. L'acide sulfurique le dissout à chaud, et se combine avec lui dans le rapport de 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 d'acide hypo-iodique.

Cet acide est sans importance, ainsi qu'un autre que l'on nomme *sous-hypo-iodique*, dont la formule I^5O^{19} se dedouble en $4\,IO^3 + IO^5$.

IODURE DE NITROGÈNE, NHI.

L'iodure de nitrogène ou d'azote diffère essentiellement par sa composition du chlorure de nitrogène, si toutefois l'analyse de ce dernier est exacte; en effet, l'on voit ici que la formule est celle de l'ammoniaque NH^3 ou $N\left\{\begin{matrix}H^2\\H\end{matrix}\right.$, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 d'iode par substitution; ce qui peut être mis en formule de la manière suivante $N\left\{\begin{matrix}H\\I^2\end{matrix}\right.$. On pourrait

Digitized by Google

donc, à plus juste titre, nommer ce corps *iodammoniaque*, comme l'avait proposé M. Dumas : le nom rendrait compte de la composition.

L'iodure de nitrogène a été découvert par Courtois : c'est une poudre noire, très-fulminante, qui perd cette propriété si on la laisse longtemps en contact avec un excès d'ammoniaque. On ne peut presque pas le mouvoir sans qu'il se décompose avec une violente détonation : le choc de l'eau, le contact d'une barbe de plume, suffisent pour produire cet effet; on ne doit donc y toucher qu'avec de grandes précautions, et seulement pendant qu'il est encore humide.

Pour le préparer, on réduit l'iode en poudre fine, sur laquelle on verse de l'ammoniaque : on mélange avec une baguette de verre, puis on abandonne le tout pendant un quart d'heure; on le lave, puis on l'enlève, pendant qu'il est humide, pour en mettre de très-petites quantités sur de petits carrés de papier à filtre, que l'on place à distance les uns des autres sur une planche, afin de laisser sécher. Cette substance dangereuse ne doit jamais être préparée qu'en très-petite quantité.

Il y a d'autres moyens d'obtenir ce corps; mais, celui que nous avons décrit étant le meilleur et le plus usité, nous pensons qu'il est inutile de les citer, car ce corps n'a aucune importance.

PROTOCHLORURE D'IODE, ICl = 160,8 ou 2029,2.

Le protochlorure d'iode est un liquide jaune-rougeâtre, un peu oléagineux, d'une odeur piquante; sa saveur est légèrement acide, fortement astringente et âcre; il est très-soluble dans l'eau, et il attire l'humidité de l'air; il se dissout dans l'alcool, mais mieux dans l'éther, car, si on ajoute de l'éther à sa dissolution aqueuse, il le lui enlève sans décomposition, comme il fait pour le brome. La dissolution aqueuse, soumise à l'évaporation, se décompose en chlore qui se dégage, et en iode qui colore la liqueur.

Le protochlorure d'iode, traité par l'ammoniaque, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'iodure de nitrogène. M. Mitscherlich prépare ce dernier corps au moyen de cette réaction.

L'iode se dissout en assez grande quantité dans ce protochlorure; mais, s'il se combine, le produit n'est pas stable, car au moyen de la distillation l'iode s'en sépare facilement.

Digitized by Google

Pour obtenir le protochlorure d'iode, on peut faire agir directement le gaz chlore sec sur l'iode; mais, dans ce cas, il est difficile d'arriver juste à produire ce corps à l'état de pureté. On réussit à coup sûr en distillant un mélange de 1 d'iode et de 4 chlorate de potasse; il se forme de l'iodate et du perchlorate de potasse, qui restent dans la cornue; de l'oxygène se dégage, et le protochlorure distille pur.

On a employé le protochlorure d'iode avec succès pour la préparation de plaques daguerriennes. Il est composé de volumes égaux de vapeur d'iode et de chlore : sa composition, pour 100, est de

Iode.	78,11
Chlore.	21,89.
	100,00

PERCHLORURE D'IODE, ICl^3 = 231,8 ou 2915,6.

Ce corps est solide, jaune, fusible quand on le chauffe modérément; en élevant davantage la température, une partie du chlore se dégage; son odeur est celle de ses composants; il fume à l'air; il est déliquescent, soluble dans l'eau, qu'il ne colore pas.

L'alcool absolu, c'est-à-dire anhydre, et l'éther le décomposent. Il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodique et du protochlorure d'iode.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec et en excès sur de l'iode; il est composé de deux volumes de vapeur d'iode et de six de chlore, et, en poids, de

Iode.	45,61
Chlore.	54,39
	100,00

BROMURES D'IODE.

Le brome s'unit aussi à l'iode en deux proportions : les deux combinaisons sont liquides; mais cependant on peut faire cristalliser le protobromure en le sublimant. Ils sont solubles dans l'eau; on les obtient en mettant les deux corps en contact. Si l'on met un excès d'iode, on forme le protobromure; si, au contraire, on met un excès de brome, on fait du perbromure.

On les a employés pour la préparation des plaques daguerriennes.

Digitized by Google

SOUFRE, S = 16 ou 200. 1 lit. de vapeur pese 8, gr 527.

Le soufre est connu de toute antiquité; on le trouve libre et pur, souvent cristallisé sous forme d'octaèdres allongés, quelquefois modifiés, principalement par des troncatures qui font disparaître les deux sommets ; plus souvent amorphe, ordinairement dans le voisinage des volcans ou dans les terrains volcaniques; il s'en dépose aussi des eaux sulfureuses : il est alors blanchâtre; on le distingue par l'épithète de *thermogène*. On le trouve aussi, et plus souvent, combiné aux métaux et formant des sulfures, surtout avec le fer, le zinc, le plomb, l'antimoine, le cuivre, le mercure, l'argent : ces sulfures servent dans l'industrie à se procurer ces métaux, si ce n'est le fer, mais cependant le sulfure de fer n'en est pas moins utilisé; on s'en sert pour extraire le soufre, faire de l'acide sulfurique, du sulfate de fer. On le trouve aussi formant des sulfates naturels, de chaux, de potasse, de soude, de magnésie, de baryte, etc. Enfin beaucoup de composés organiques en contiennent; c'est à sa présence, par exemple, que les œufs doivent l'odeur désagréable qu'ils répandent quand ils sont gâtés, c'est-à-dire quand ils se décomposent.

Le soufre est solide, d'un jaune clair particulier. Lorsqu'on le frotte, il acquiert une odeur caractéristique. Il est en même temps électrisé, et peut attirer les corps légers : il prend l'électricité négative ou résineuse : il est donc mauvais conducteur de l'électricité. Il est aussi mauvais conducteur de la chaleur, et, comme il est friable, si on le tient dans la main, la partie extérieure s'échauffant sans que l'extérieur s'en ressente, elle seule se dilate et s'en sépare, avec une sorte de craquement qui produit souvent la rupture du bâton, ou, comme on l'appelle ordinairement, du canon de soufre. Sa densité est de 2,087. Le soufre est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les huiles essentielles, les huiles grasses, et surtout le sulfure de carbone. Il se dissout aussi dans les solutions alcalines; mais, dans ce cas, il y a combinaison. Il fond à + 109° et entre en ébullition à + 440° : à + 109°. Il est aussi fluide que de l'huile; mais, en élevant la température, il se colore de plus en plus, et en même temps acquiert une viscosité si grande à + 260° que, s'il est dans un ballon, on peut le renverser sans qu'il coule.

Si l'on continue à élever la température, il devient un peu plus fluide, et entre enfin en ébullition en produisant des vapeurs rougeâtres.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe le soufre à la température de + 350° à + 400°, si on le fait couler en petits filets dans de l'eau froide, il ne se solidifie pas entièrement; il est mou, élastique, brun-rouge, transparent, et reste ainsi pendant un temps plus ou moins long, à la fin duquel on le voit reprendre peu à peu la couleur jaune et redevenir friable. Cette transformation s'opère d'autant plus lentement que le soufre a été coulé plus chaud et que le refroidissement a été brusque. Quand on maintient le soufre longtemps fondu à + 400° avant de le couler, il conserve sa couleur rouge, et même après avoir cristallisé de sa dissolution dans le sulfure de carbone. M. Selmi a observé qu'en traitant le sulfure de cuivre par l'eau régale, on en retirait du soufre mou, jaune-citron.

Le soufre mou est quelquefois composé de deux variétés de soufre, dont l'une est dans l'état ordinaire, et l'autre a été désignée par M. C. Deville sous le nom de *soufre amorphe*; ce dernier n'est pas soluble dans le sulfure de carbone, et présente ainsi un cas d'isomérie remarquable, dont nous verrons un exemple semblable dans le phosphore. Il est soluble dans l'alcool anhydre, plus à chaud qu'à froid; la dissolution laisse déposer par le refroidissement des cristaux prismatiques dans le commencement, puis des octaèdres. On le fait revenir à l'état de soufre ordinaire en l'exposant à un courant de vapeur d'eau à + 100°. MM. Fordos et Gelis ont obtenu cette variété de soufre en décomposant les hyposulfites par l'acide chlorhydrique.

M. Regnault a remarqué que la chaleur spécifique du soufre mou était supérieure à celle du soufre ordinaire; en le maintenant dans une étuve à une température de + 98°, que l'on vérifie au moyen d'un thermomètre, si l'on observe en même temps un autre thermomètre enveloppé par le soufre, on voit que, dès que ce dernier est fondu, sa température monte immédiatement à + 109° ou 110°, et redescend bientôt au degré de l'étuve; il y a donc une différence de fusibilité de 11 ou 12 degrés entre les points de fusion de ces deux espèces de soufre.

Le soufre mou a de l'analogie avec les corps vitrifiés, et, comme eux, il revient spontanément, et plus vite, sous l'influence de la chaleur, à l'état de soufre cristallin : on peut donc le considérer comme du soufre vitreux; et nous verrons, en avançant, que tous les corps offrant cet état ont une chaleur spécifique plus grande que lorsqu'ils sont à l'état cristallin; ce qui pourrait faire penser qu'à l'état vitreux tous les corps retiennent une certaine quantité de chaleur latente.

Digitized by Google

Nous avons vu que, quoique l'eau n'entrât en ébullition qu'à la température de + 100°, elle n'en émettait pas moins des vapeurs à une température plus basse et même au-dessous de 0°. Le soufre ne bout qu'à la température de +460°; mais, dès qu'il est seulement fondu, il émet des vapeurs; ce dont on peut s'assurer en recouvrant le creuset d'une lame de verre : elle ne tarde pas à être couverte d'un dépôt de soufre qui, observé au microscope par M. Brame, lui a montré qu'il était alors sous la forme de globules, qu'il a nommés *utricules*, et qui sont formés d'une enveloppe contenant du soufre liquide, pouvant conserver cet état pendant longtemps; mais, si accidentellement l'utricule est brisée, le soufre liquide ne tarde pas à cristalliser.

Le soufre peut donc se présenter sous quatre divers états : *utriculaire*, *mou*, *amorphe*, *cristallisé*.

M. Mitscherlich a observé le premier que le soufre affectait des formes dépendant de deux systèmes cristallins incompatibles : 1° l'octaèdre *droit*, allongé, à base rhombe; 2° le prisme *oblique*, à base rhombe.

Le soufre ordinaire, dissous dans le sulfure de carbone, dans les essences, etc., laisse toujours déposer, par l'évaporation spontanée, à la température ordinaire, des octaèdres souvent modifiés par des troncatures, et en tout semblables à ceux que l'on rencontre dans la nature et dont les plus beaux échantillons viennent de Catholica en Sicile : ils y sont au milieu de beaux prismes de sulfate de strontiane.

Un soufre quelconque fondu, puis refroidi lentement, laisse, après l'écoulement de la partie centrale qu'on n'a pas laissé solidifier, des cristaux prismatiques. M. Pasteur, ayant dissous dans le sulfure de carbone du soufre récemment fondu, a observé les deux formes de cristaux : si l'on opère de même sur le soufre mou, les cristaux prismatiques sont plus abondants. Enfin M. Payen a remarqué que les dissolutions de soufre dans le sulfure de carbone, etc., qui donnent des cristaux octaédriques par l'évaporation spontanée, donnaient des cristaux prismatiques lorsqu'on évaporait rapidement; ce résultat devait être prévu d'ailleurs, puisque, dans ce cas, la température est voisine de la fusion du soufre qui donne toujours des prismes.

Les cristaux prismatiques perdent promptement leur transparence; et, lorsqu'on les examine, on voit qu'il s'est produit une sorte de chapelet de cristaux octaédriques laissant des vides entre eux.

Le soufre, ainsi que le sélénium et le tellure, qui forment une fa-

Digitized by Google

mille naturelle aussi bien caractérisée et même mieux que celle dans laquelle sont réunis le chlore, le brome et l'iode, ont aussi une analogie parfaite avec l'oxygène qui fait réellement partie de ce groupe ; cependant tous s'y combinent directement. Lorsqu'on chauffe le soufre au point de le fondre, au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue et répand une odeur suffoquante, due à la formation d'un gaz qui est l'acide sulfureux. C'est en raison de sa grande inflammabilité qu'il entre dans la confection de la poudre ; il se combine à l'oxygène en différentes proportions : toutes ces combinaisons sont acides.

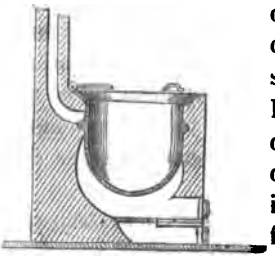
Le chlore, le brome, l'iode s'y combinent facilement. L'hydrogène forme avec le soufre deux combinaisons dont l'une est acide.

Les métaux s'y combinent comme avec l'oxygène, et souvent avec production de chaleur et de lumière; les combinaisons qui se forment sont tantôt basiques tantôt acides, comme celle que produit l'oxygène. Ainsi, de même qu'il y a des oxacides, comme l'acide antimonique, l'acide aurique, etc., et des oxybases, comme l'oxyde de potassium, l'oxyde de calcium, etc., il y a des sulfacides, tels que des sulfures d'antimoine ou d'or; ce que Berzélius nomme alors des *sulfides*, et des sulfobases, telles que les sulfures de potassium, de calcium, etc., auxquells il conserve le nom de *sulfures*. Ces combinaisons s'unissent pour produire des *sulfosels*, comme les oxacides, et les oxybases forment les *oxysels* ordinaires.

Les quatre corps de cette famille ont été nommés *amphigènes* par Berzélius, de deux mots grecs signifiant : *j'engendre les deux*, pour indiquer qu'ils produisaient des acides et des bases.

EXTRACTION DU SOUFRE.

La plus grande partie du soufre consommé par l'industrie provient de terrains pénétrés d'une quantité considérable de soufre natif, et que par cette raison on a nommés *solfatares*. La Sicile, et Pouzzoles près de Naples, en fournissent des quantités considérables. Ces minerais sont quelquefois très-riches : dans ce cas, on les introduit dans de vastes chaudières de fonte (*fig.* 36); par la chaleur on fond le soufre : les matières terreuses se déposent. Au moyen de grandes cuillers, on enlève le soufre qui surnage ; mais il est très-impur.



(Fig. 36.)

Digitized by Google

Les matières terreuses qui se sont déposées retiennent une quantité assez considérable de soufre, que l'on retire au moyen de la distillation dans des pots de terre (*fig.* 37) posés sur deux rangs d'un bout à l'autre d'un fourneau de galère, composé seulement de deux murs réunis par une voute et d'une cheminée de tirage, à l'extrémité exposée à l'ouverture servant à faire un feu clair dont la flamme entoure les pots, qui ont une capacité de 60 décimètres cubes, et sont pourvus d'un tuyau qui les met en communication avec les récipients. Ceux-ci ont à la partie inférieure une ouverture par laquelle on fait écouler le soufre liquide dans des baquets renfermant de l'eau.

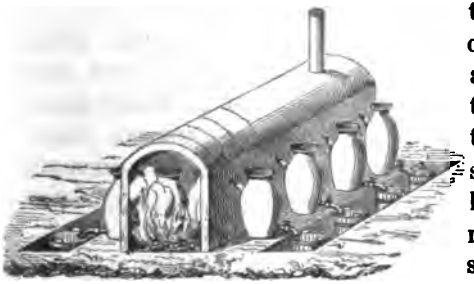


Fig. 37.

Le soufre obtenu par ce moyen contient environ 5 pour 100 de matières étrangères, et doit être raffiné, ainsi que celui provenant des chaudières, au moyen d'une distillation qui s'opère sur de grandes quantités dans un appareil dû principalement à M. Michel, de Marseille.

Le système est composé de deux cornues cylindriques A (*fig.* 38) en fonte, dont les parois ont une épaisseur de plusieurs centimètres; elles peuvent contenir 600 kilogrammes de soufre, n'étant emplies qu'à moitié : ces deux cornues sont placées dans des fourneaux jumeaux qui communiquent avec la chambre de condensation, B. Au-dessus et à égale distance des deux cornues, on a disposé une chaudière C, qui est chauffée au moyen de la flamme des foyers des cornues qui passe par les carnaux D, après avoir enveloppé les cornues et avant de passer dans la cheminée E. Cette chaudière sert à fondre le soufre : elle est pourvue de deux tuyaux F munis de robinets; ils sont à environ un décimètre au-dessus du fond de la chaudière et sont pourvus de robinets G. La position des tuyaux est fondée sur ce que le soufre brut, pendant sa fusion, laisse déposer des matières terreuses, qu'il ne faut pas envoyer dans les cornues : chacun de ces tuyaux communique avec l'une des deux cornues; lorsqu'il est nécessaire d'ajouter du soufre à l'une d'elles, on ouvre le robinet qui correspond.

La fusion préalable de soufre le débarrasse non-seulement des

Digitized by Google

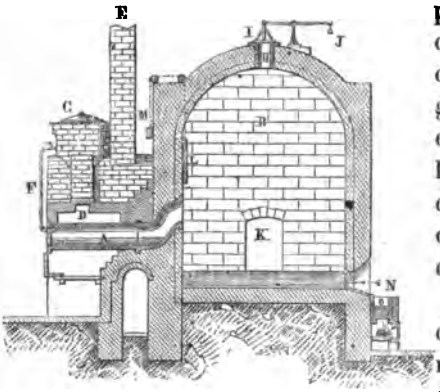


Fig. 38.

parties terreuses qu'il peut contenir, mais encore d'une certaine quantité d'hydrogène qu'il contient souvent et qui produisait des mélanges détonants dans la chambre de condensation, ce qui causait quelquefois des explosions.

La chambre B (*fig.* 38), qui est construite entièrement en briques solidement jointes, porte à la partie supérieure de sa voûte et au milieu une ouverture circulaire garnie d'un cylindre en fonte H, fermé par un obturateur I faisant l'office de soupape de sûreté, au moyen d'un contre-poids J, qui donne la faculté d'être soulever pour laisser passer l'air dilaté au commencement de l'opération et lorsque la pression de la vapeur devient trop forte, ce qu'il faut éviter, car c'est autant de soufre perdu.

On pratique une porte K à l'une des extrémités de la chambre; elle est maçonnée pendant tout le temps d'une opération.

Des plaques de fonte L, mobiles, et que l'on peut faire glisser à volonté, au moyen d'une chaîne passant sur deux poulies et munie d'un contre-poids M, servent à diminuer l'ouverture de l'orifice des cornues pour régler la vapeur de soufre quand elle arrive en trop grande quantité dans la chambre.

A la partie inférieure de la chambre, du côté opposé aux cornues, on a pratiqué une ouverture fermée par une plaque épaisse de fonte, dans laquelle on a percé une ouverture que l'on maintient bouchée au moyen d'une tige de fer N. Lorsque le sol de la chambre est couvert d'une couche assez épaisse de soufre fondu, on retire la tige, et le soufre, s'écoulant sur une plaque de fonte inclinée qui fait l'office de gouttière, tombe dans une chaudière, O placée sur un foyer, afin de le maintenir en fusion.

Le soufre réuni dans la chaudière O y est puisé au moyen d'une cuiller, et versé dans des moules en bois de sapin, légèrement coniques, ou mieux en buis. Les moules sont fermés au moyen d'un tampon en bois qui pénètre au fond en glissant, et ressort du moule de 2 ou 3 centimètres. Dès que le soufre est solidifié, on

Digitized by Google

donne un léger coup en dessous du tampon qui repousse le canon de soufre qu'on retire facilement. On disposait, il a encore peu de temps, les moules à soufre dans une table percée de trous : maintenant on les dispose dans un baquet tournant; ils sont plongés dans l'eau.

On fait à volonté, au moyen de cet appareil, du soufre en canon ou du soufre en poudre, qui est nommé dans le commerce *fleur de soufre*. Le résultat dépend seulement de la quantité que l'on distille en 24 heures; elle peut s'élever à 1,800 à 2,000 kilogrammes : dans ce cas, la vapeur de soufre échauffe assez les parois de la chambre pour qu'il soit en fusion; mais, si l'on n'en distille pendant ce temps que 300 kilogrammes, alors, les parois et l'atmosphère de la chambre ne s'échauffant pas assez, la vapeur se solidifie et retombe en poussière sur le sol de la chambre. Lorsqu'on veut le recueillir, on démolit la maçonnerie qui bouchait la porte K pour enlever le soufre. Pour obtenir ce résultat plus facilement, on ne se sert que de l'une des deux cornues.

La fleur de soufre est toujours imprégnée d'acide sulfureux et même d'acide sulfurique.

Depuis longtemps on retire le soufre des pyrites par la distillation en Allemagne, en Hongrie. M. Kemlin pratiqua le premier ce procédé en France dans l'usine de M. Dartigues à Vonèche. Pour opérer la distillation, on se sert de tuyaux en grès ou en fonte, les vapeurs de soufre sont condensées dans des récipients en fer que l'on a soin de refroidir. Les tuyaux en terre ont l'inconvénient de se laisser pénétrer par le soufre qui suinte à travers les pores où il se condense sous forme de larmes que l'on regarde comme très-pures; on le nomme *soufre en gouttes*. Le soufre des récipients est fondu et coulé dans des moules.

En Suède, on retire le soufre des pyrites par un procédé beaucoup plus économique, et qui par quelques modifications le serait beaucoup plus. Les pyrites sont placées dans un four qui a quelque analogie avec les fours à chaux. A la partie supérieure on pratique une cheminée qui s'incline et devient horizontale : la portion qui touche le four est en brique; le reste est en bois, et fait l'office de chambre de condensation. Lorsqu'on veut commencer le travail, on introduit un peu de combustible, bois, ou tourbe, que l'on recouvre de pyrites jusqu'au haut du four. On met en feu, et la combustion continue aux dépens d'une partie du soufre des pyrites, tandis que la moitié se volatilise et passe dans la cheminée. On rend l'o-

Digitized by Google

pération continue au moyen d'une trémie en briques placée à la partie supérieure du four sur le côté, et qui ferme au moyen d'une plaque en fonte mobile à coulisse. On charge toujours la trémie, et, quand on fait sortir par la partie inférieure du four la portion des pyrites entièrement brûlées, on fait tomber la pyrite neuve de la trémie dans le four en levant la plaque. L'opération est donc continue, il n'y a pas de chaleur perdue. Par ce procédé on retire la moitié du soufre des pyrites; au moyen des cylindres, on n'en retire qu'un peu plus du tiers.

Il serait facile de disposer ce système de manière à utiliser l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre, en le faisant arriver dans la chambre de plomb pour en fabriquer de l'acide sulfurique; il ne s'agirait que de disposer un fourneau d'appel, qui, au lieu d'envoyer l'air du foyer du fourneau dans la portion de la cheminée chargée seulement d'acide sulfureux, enverrait de l'air non employé à la combustion par un tuyau placé au milieu du foyer et ne communiquant pas avec lui ; cet air, fortement échauffé, monterait dans la cheminée et déterminerait le tirage. Il faut nécessairement calculer les sections et de la cheminée et de ce tuyau pour avoir un rapport convenable entre les gaz.

De cette manière on peut obtenir le soufre et l'acide sulfureux pour ainsi-dire sans frais.

Dans les pharmacies, on obtient souvent le soufre, pour certains médicaments, par précipitation, en décomposant le polysulfure de calcium, obtenu par voix humide, c'est-à-dire sous l'influence de l'eau, au moyen de l'acide chlorhydrique; il faut pour cela verser l'acide dans le sulfure et non le sulfure. On verra plus tard qu'en faisant l'inverse, c'est une combinaison particulière du soufre que l'on obtient.

Le soufre obtenu de cette manière doit être lavé avec soin, puis séché à l'étuve; il retient habituellement une certaine proportion d'hydrogène; il est blanchâtre et désigné sous le nom de *soufre précipité*.

Le soufre du commerce n'est jamais pur ; dans les laboratoires on le purifie en le distillant dans une cornue de verre dont le col s'engage jusqu'au centre d'un ballon non tubulé.

USAGES DU SOUFRE.

L'industrie consomme plus de 25 millions de kilogrammes de soufre : 1° pour fabriquer l'acide sulfurique, qui est l'agent principal

Digitized by Google

des fabriques de produits chimiques; 2° l'acide sulfureux pour le blanchiment de certaines substances; 3° la poudre à tirer; 4° les allumettes; 5° le moulage des médailles; 6° enfin les médicaments.

La pharmacie, en effet, prépare avec le soufre en nature, pour les besoins de la médecine, des médicaments externes et internes connus.

On fait des tablettes de soufre en mêlant 1 de fleur de soufre avec 8 de sucre en poudre et la quantité de mucilage de gomme adragante, avec l'eau de rose pour aromatiser. Quand on a obtenu la consistance convenable, on moule les tablettes à l'emporte-pièce. On les emploie comme dépuratif et expectorant. On en fait quelquefois de plus composées, qui contiennent de l'acide benzoïque et de l'huile d'anis, ou de la magnésie calcinée (1).

On prépare, comme médicament externe, un cérat composé de fleur de soufre lavée, de cérat de Gallien et d'huile d'amandes douces.

La pommade soufrée s'obtient en mêlant 1 de soufre et 3 d'axonge.

C'est principalement pour les maladies de la peau que l'on emploie le soufre.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SULFHYDRIQUE, HS = 17 ou 212,5, 1 litre pèse 1gr, 530.

L'acide sulfhydrique a été découvert par *Scheele*. Bertholet, en 1796, fit remarquer que ce corps avait les propriétés des acides. On le trouve libre ou combiné aux bases alcalines et terreuses dans certaines eaux qui en ont reçu le nom d'*eaux sulfureuses*. Il s'en produit dans les eaux de quelques mers, probablement dans les Marais-Pontins, dans quelques rivières de la côte occidentale d'Afrique. Les substances organiques par leur décomposition en produisent ordinairement; les œufs entre autres, les fosses d'aisance, les gaz intestinaux, en contiennent toujours en quantité variable.

L'acide sulfhydrique était nommé *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*. Ce dernier nom est encore souvent employé. C'est un gaz incolore; son odeur, fétide, est celle des œufs pourris; il rougit le tournesol, mais faiblement; il lui fait prendre seulement la couleur

(1) Pour les préparations pharmaceutiques complémentaires, nous renvoyons au Codex ou à l'excellent Traité de pharmacie de M. Soubeiran.

Digitized by Google

rouge vineux, ce qui est le caractère de tous les acides faibles; sa densité est de 1,1912. Soumis à une pression de 17 atmosphères, il se condense en un liquide incolore, dont la densité est de 0,9.

Le gaz sulfhydrique est inflammable; c'est un des gaz les plus délétères $\frac{1}{1500}$ suffit pour faire périr un verdier, $\frac{1}{800}$ pour tuer un chien, $\frac{1}{200}$ pour un cheval, d'après les expériences faites par MM. Thénard et Dupuytren.

La chaleur rouge le décompose en partie en soufre et hydrogène. Lorsqu'on enflamme le gaz dans une éprouvette étroite, l'hydrogène seul brûle et forme de l'eau : le soufre se dépose.

L'eau dissout trois fois son volume de gaz acide sulfhydrique; la dissolution en prend l'odeur. Si la dissolution est exposée au contact de l'air dans un flacon mal bouché qui permette à l'air de se renouveler, tout l'hydrogène brûle lentement en formant de l'eau, et le soufre se dépose en poudre d'un blanc jaunâtre. M. Jacquelain a trouvé que l'eau contient un peu d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. Lorsqu'on veut conserver cette dissolution intacte, il faut que l'eau ait été privée d'air, que les flacons soient pleins, et qu'ils soient parfaitement bouchés.

L'acide sulfhydrique gazeux et humide se transforme en acide sulfurique au contact de l'air, surtout en pénétrant les corps poreux : ce curieux phénomène a été observé pour la première fois par M. Dumas aux bains d'Aix en Savoie. Les pierres calcaires des murs des salles de ces bains sulfureux se trouvent ainsi changées en peu de temps en sulfate de chaux; les étoffes des rideaux sont bientôt tellement brûlées par l'acide sulfurique qui les pénètre, qu'elles tombent en poussière; les gonds des portes sont promptement changés en sulfate de fer. M. Dumas a facilement vérifié que les fragments d'étoffes étaient pénétrés d'acide sulfurique; et de ces phénomènes il a tiré cette conséquence logique, que probablement beaucoup de sulfates de chaux naturels devaient leur formation à cette action sur des carbonates qui, par épigénie, auraient été transformés en sulfate de chaux, ou plâtre.

Le chlore, le brome et l'iode le décomposent; et l'on se sert de cette propriété pour préparer l'acide iodhydrique en dissolution dans l'eau. En effet,

$$Aq + I + HS = Aq - HI - S.$$

Le soufre se dépose en poudre blanchâtre. On se sert de cette propriété pour doser l'acide sulfhydrique des eaux sulfureuses au

Digitized by Google

moyen d'une dissolution alcoolique d'iode très-faible et titrée. On ajoute à l'eau sulfureuse une dissolution d'amidon. Tant qu'il y a de l'acide sulfhydrique à décomposer, l'iode n'agit pas sur l'amidon. Ce procédé, dû à M. Dupasquier, a été nommé *sulfhydrométrie*.

Un grand nombre de métaux se décomposent; ils se combinent au soufre et mettent l'hydrogène en liberté; quelques-uns opèrent cette décomposition avec production de lumière. C'est l'acide sulhydrique, ou plutôt le soufre des œufs, qui noircit l'argenterie avec laquelle on les sert.

L'acide nitrique le décompose. S'il est fumant et qu'on en projette quelques gouttes dans un flacon plein de gaz sulfhydrique, il y a décomposition subite : il se dépose du soufre, il se forme de l'eau et de l'acide nitreux. Il ne faut pas boucher le flacon, parce qu'il y aurait inflammation et expulsion.

Le bioxyde de nitrogène le décompose; il se produit, à la longue, du sulfhydrate d'ammoniaque et du protoxyde de nitrogène, si on opère à l'abri de l'air.

Les acides sulfurique et sulfureux le décomposent, comme nous le verrons plus loin.

Il décompose un grand nombre de sels métalliques; l'oxyde qui sert de base au sel se décompose : son oxygène forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique; le métal se combine au soufre. Si l'on écrit sur un papier avec un sel de ce genre qui soit incolore, comme un sel de plomb très-étendu d'eau, on n'aperçoit pas les caractères; mais, en exposant ce papier à l'action de l'acide sulfhydrique, il se produit du sulfure de plomb noir, qui fait paraître les caractères : c'est le procédé qu'emploient les charlatans qui font tirer l'horoscope.

PRÉPARATION.

On ne peut pas obtenir l'acide sulfhydrique directement; on l'obtient toujours en décomposant les sulfures métalliques par certains acides. Si c'est un sulfure dont le métal puisse décomposer l'eau sous l'influence des acides, comme le fer, on emploie l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique à volonté; mais, si le métal n'a pas cette propriété, comme l'antimoine, on ne peut se servir que d'acide chlorhydrique, qui se décompose lui-même pour fournir l'hydrogène au soufre, tandis que le chlore se combine au métal.

Le moyen le plus usité consiste à décomposer le protosulfure de fer, FeS, par l'eau et l'acide sulfurique : on met le sulfure de fer en

Digitized by Google

petits morceaux au fond d'un flacon à tubulure (*fig.* 1); on remplit d'eau à moitié, puis on verse l'acide par le tube à entonnoir : le gaz se dégage, il reste du sulfate de fer :

$$FeS + HO + SO^3 = HS + FeO, SO^3.$$

On peut dans le même appareil décomposer le sulfure de barium par l'acide chlorhydrique. En formant l'acide sulfhydrique, on produit du chlorure de barium, qui est un réactif très-employé, et qui reste en dissolution dans l'eau du flacon :

$$BaS + HCl = BaCl + HS.$$

Lorsqu'on veut recueillir le gaz sur le mercure, on se sert souvent de sulfure d'antimoine et d'acide chlorhydrique fumant; mais il passe toujours un peu de gaz chlorhydrique qui se mêle à l'acide sulfhydrique; on doit le faire passer dans un flacon laveur.

$$Sb^2S^3 + 3\,HCl = Sb^2Cl^3 + 3\,HS.$$

L'acide sulfhydrique liquide, c'est-à-dire en dissolution dans l'eau, s'obtient de la même manière en adaptant à la suite du flacon d'où se dégage le gaz une suite de flacons à tubulures contenant de l'eau, un appareil de Woulf, comme pour la préparation du chlore liquide.

L'acide sulfhydrique est composé de 1 volume de gaz hydrogène et de $\frac{1}{6}$ de vapeur de soufre condensés en 1 volume et l'équivalent de 2 volumes d'hydrogène et de $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre ; sa composition en poids pour 100 donne :

Hydrogène. . . .	5,88
Soufre.	94,12
	100,00

L'acide sulfhydrique est l'un des réactifs les plus employés dans les laboratoires, surtout pour la séparation des métaux.

On ne l'emploie en médecine à l'extérieur que dans des bains d'eaux sulfureuses pour le traitement des maladies de la peau; on emploie aussi quelques-unes des eaux sulfureuses, comme celles d'Enghien, à l'intérieur, dans le traitement de quelques affections de poitrine.

BISULFURE D'HYDROGÈNE, $HS^2 = 33$ ou 412,5.

Le bisulfure d'hydrogène a été découvert par Scheele et étudié par Bertholet et M. Thénard. C'est un liquide un peu jaunâtre : son odeur est fétide, sa saveur piquante, et il blanchit immédiatement la langue, de la même manière que le bioxyde d'hydrogène avec

Digitized by Google

lequel il a beaucoup de rapports. Sa densité est de 1,769. Il est inflammable et forme de l'eau et de l'acide sulfureux.

Le bisulfure d'hydrogène est peu stable, il se décompose spontanément en 1 équivalent de soufre et 1 d'acide sulfhydrique. Si on l'introduit dans un tube fermé par une extrémité, et qu'ensuite on ferme l'autre de même à la lampe d'émailleur, l'acide sulfhydrique, ne pouvant se dégager, se liquéfie, tandis que le soufre cristallise en octaèdres.

Il est décomposé immédiatement lorsqu'on le met en contact avec les corps qui réagissent sur l'eau oxygénée; les sulfures alcalins qui sont des sulfobases le décomposent de même.

PRÉPARATION.

On prépare le bisulfure d'hydrogène au moyen d'un polysulfure de calcium qu'on obtient facilement en faisant bouillir parties égales de chaux éteinte et de fleur de soufre dans 2 fois leur poids total d'eau; on maintient l'ébullition pendant une heure, et l'on filtre. On dispose ensuite un grand entonnoir sur un support, après avoir fermé son extrémité avec un bouchon de liége; on le remplit à moitié d'acide chlorhydrique, mêlé avec le quart de son volume d'eau, puis on y verse peu à peu la dissolution de sulfure refroidie, en ayant soin de n'en pas mettre assez pour neutraliser entièrement la liqueur qui doit rougir sensiblement le tournesol. On voit bientôt se déposer des gouttes d'un liquide d'apparence huileuse qui gagne le fond de l'entonnoir. Lorsqu'il y est rassemblé, on débouche faiblement l'entonnoir pour le séparer de la liqueur laiteuse qui est au-dessus; on le lave à plusieurs reprises par décantation.

On a vu que ce corps était décomposé par les sulfures alcalins. C'est pourquoi il faut verser le sulfure de calcium dans l'acide, et non l'acide dans le chlorure de calcium; car celui-ci, étant toujours en excès par rapport à l'acide, décomposerait le bisulfure au fur et à mesure qu'il se formerait.

Le bisulfure d'hydrogène est composé en volumes de 2 volumes d'hydrogène et de $\frac{2}{3}$ de volume de vapeur de soufre, et en poids, pour 100, de :

Hydrogène.	3,033
Soufre.	96,967
	100,000

Cette combinaison d'hydrogène et de soufre n'est probablement pas la seule qui se produise dans l'opération au moyen de laquelle

Digitized by Google

on l'obtient; mais on n'a pas encore étudié les divers produits qui se forment en même temps que le sulfure d'hydrogène.

Quoique sans usage, ce corps n'en offre pas moins d'intérêt scientifique en raison de son analogie avec le bioxyde d'hydrogène.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le soufre se combine avec l'oxygène en un grand nombre de proportions diverses. Toutes ces combinaisons sont acides et dérivent de l'une d'elles, la plus stable de toutes, qui est l'acide sulfureux, par lequel nous devrons en conséquence commencer l'étude de cette série, puisque c'est par lui qu'on arrive à toutes les autres combinaisons.

Berzélius a cru devoir séparer cette série en deux groupes distincts que nous allons citer, quoique ses dénominations n'aient pas été admises par tous les chimistes en France.

La première série comprend les acides anciennement connus, qui sont : l'acide sulfureux. . . SO^2;
— sulfurique. . . SO^3;
— hyposulfureux S^2O^2.

La seconde a reçu de Berzélius le nom de série *thionique*, d'un mot grec qui signifie *soufre*, pour la distinguer de l'autre série, dont le nom est tiré du mot latin qui a la même signification; elle comprend ;

l'acide dithionique. . S^2O^5, qui est l'acide hyposulfurique;
— trithionique. . S^3O^5, ou l'acide sulfhyposulfurique;
— tetrathionique S^4O^5, ou acide bisulfhyposulfurique;
— pentathionique S^5O^5, ou acide trisulfhyposulfurique;

On voit que dans cette série l'acide thionique, qui devrait être le point de départ, fait défaut; sa formule devrait être SO^5.

Les acides de cette série, dont le premier a été découvert par Gay-Lussac et Welter en 1819, le second par M. Langlois, le troisième et le quatrième par MM. Fordos et Gélis, n'ont d'importance qu'au point de vue de la philosophie chimique.

ACIDE SULFUREUX, SO^2 = 32 ou 400; 1 lit. pèse 2gr,873.

L'acide sulfureux est connu depuis très-longtemps, mais Stahl est le premier qui ait fixé l'attention des chimistes sur ce corps; Priestley, l'ayant plus tard recueilli sur le mercure, le fit mieux connaître.

Digitized by Google

L'acide sulfureux peut se présenter sous les trois états, gazeux, liquide et solide; à la température ordinaire, c'est un gaz incolore, d'une odeur piquante, qui est celle du soufre qui brûle; il provoque fortement la toux, et suffoque; sa saveur est acide, désagréable; il rougit d'abord la teinture bleue de tournesol, puis la détruit en produisant une teinte jaune clair. Sa densité et de 2,234. Soumis à un poid de — 10° à la pression ordinaire, il se liquéfie, si on l'expose au froid produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; et il se solidifie.

Ce gaz n'entretient pas la combustion, et l'arrête même immédiatement; c'est pourquoi, lorsque le feu prend à la suie d'une cheminée, on l'éteint en projetant de la fleur de soufre dans le foyer dont on bouche l'ouverture. Le soufre, en brûlant, produit de l'acide sulfureux qui arrête immédiatement l'incendie : on arriverait aussi sûrement au même résultat si l'ouverture de la cheminée étant pourvue d'un rideau de tôle, qu'on le baissât et qu'on fermât exactement les jours avec de la cendre mouillée.

Le gaz acide sulfureux est soluble dans l'eau et l'alcool; l'eau en dissout environ 50 fois son volume, à la température et à la pression ordinaires. Cette dissolution a l'odeur et toutes les propriétés du gaz; elle est incolore. Dans cet état, l'acide sulfureux absorbe rapidement l'oxygène de l'air en formant de l'acide sulfurique; il est très-difficile, par cette raison, de l'avoir entièrement pur sans acide. La dissolution saturée a une densité de 1,04.

L'eau se combine à l'acide sulfureux, et forme un hydrate qui cristallise en lames minces incolores, quand on fait arriver du gaz sulfureux humide dans un vase refroidi à 10°. Cet hydrate est analogue à celui que produit le chlore humide à + 5° : il est composé d'un équivalent d'acide sulfureux et de 9 d'eau; et sa formule est SO^2, 9 HO. Lorsqu'on fait fondre ces cristaux, il se dégage une grande quantité de gaz acide sulfureux.

L'oxygène qui se combine facilement à l'acide sulfureux humide est sans action, lorsque les deux gaz sont secs et à la température ordinaire; mais, si l'on fait passer le mélange à travers certains corps poreux, et surtout l'éponge de platine, à la température d'environ + 300°, les deux gaz se combinent et produisent de l'acide sulfurique anhydre.

L'hydrogène décompose l'acide sulfureux à la température rouge; il se produit de l'eau et de l'acide sulfhydrique; le charbon agit de la même manière en donnant de l'eau et du sulfure de carbone.

Digitized by Google

Le chlore ne décompose pas l'acide sulfureux ; il s'y combine, à équivalents égaux, lorsqu'ils sont secs ; il se forme un liquide d'une odeur suffocante, dont la densité est 1,66, qui bout à $+77^{\circ}$, la densité de sa vapeur est 4,665. Sa formule est SO^2Cl. L'eau décompose ce corps en se décomposant elle-même. L'oxygène transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, et l'hydrogène s'unit au chlore, et forme de l'acide chlorhydrique : $SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$. C'est pourquoi l'on ne peut obtenir ce corps, que l'on nomme acide chlorosulfurique, qu'au moyen des gaz secs. Il a été découvert par M. Regnault. Le brome et l'iode donnent des produits analogues ; les acides chlorique, bromique et iodique le décomposent.

L'action de l'acide azotique sur l'acide sulfureux est des plus remarquables et très-importante, car c'est elle qui peut seule faire comprendre la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'acide nitrique à 1 équivalent d'eau, NO^5, HO, il se forme des cristaux ; si l'acide nitrique est à 4 équivalents d'eau, comme celui que l'on trouve dans le commerce, les cristaux ne se produisent plus, mais il y a production d'acide hyponitrique et formation d'acide sulfurique au commencement de l'expérience, $SO^2 + NO^5HO = SO^3HO + NO^4$. L'acide hyponitrique se dissout dans l'acide nitrique, non encore décomposé et colore la liqueur ; mais, l'acide sulfureux continuant à passer, les acides nitrique et hyponitrique lui cèdent de l'oxygène ; et en définitive on obtient de l'acide sulfurique, du gaz bioxyde de nitrogène pur, qui se dégage, et la liqueur devient incolore.

M. Péligot a observé que l'acide nitrique, même très-étendu d'eau, donnait les mêmes résultats, si l'on élevait la température à $+80^{\circ}$.

Le gaz acide sulfhydrique est sans action sur l'acide sulfureux lorsque les deux gaz sont secs ; mais, s'ils sont humides, ils se décomposent tous deux ; il se forme de l'eau, et le soufre se dépose. Pour que la réaction soit complète, il faut 2 équivalents d'acide sulfhydrique et 1 seul d'acide sulfureux, c'est-à-dire 2 volumes du premier et 1 du second.

$$2HS + SO^2 = 2HO + 3S.$$

Les métaux sont sans action sur l'acide sulfureux gazeux à froid, si ce n'est le potassium et le sodium ; mais beaucoup d'entre ux le décomposent à chaud. Lorsque cet acide est en dissolution

Digitized by Google

dans l'eau, il dissout au contraire, à froid, plusieurs métaux, le zinc, le fer, etc.

Les matières organiques sont souvent détruites par cet acide. Cette action est principalement remarquable sur les matières colorantes qu'il détruit. Si on le met en contact avec des violettes, il les blanchit; on utilise cette propriété, dont nous parlerons en détail au blanchiment.

PRÉPARATION.

L'acide sulfureux se prépare, soit directement par la combustion du soufre au moyen de l'oxygène de l'air, soit par l'oxygène que peuvent céder ces corps au contact du soufre au moyen de la chaleur.

C'est le premier de ces modes qui est pratiqué dans l'industrie, et le second dans les laboratoires.

Nous commencerons par celui-ci. Lorsqu'on mêle de la fleur de soufre avec six fois son poids de bioxyde de manganèse dans une cornue de verre, et que l'on chauffe modérément, le bioxyde cède la moitié de son oxygène au soufre, et produit du gaz acide sulfureux. La réaction s'opère entre l'équivalent de soufre et deux de bioxyde; il reste deux équivalents de protoxyde de manganèse.

$$S + 2\,MnO^2 = SO^2 + 2\,MnO.$$

Dans cette opération, il faut ménager la chaleur, parce qu'autrement une grande partie du soufre se volatilise sans agir; mais, quelque précaution que l'on prenne, on ne peut éviter entièrement cet inconvénient : on peut remplacer le bioxyde de manganèse par du bichromate de potasse.

Dans les laboratoires, on a souvent recours à la décomposition de l'acide sulfurique par un métal ou par le charbon. Si l'on veut avoir cet acide à l'état de gaz pur, on doit employer un métal qui ne décompose pas l'eau, comme le cuivre ou le mercure. On se sert alors d'un petit ballon de verre dans lequel on met le métal; puis on verse l'acide sulfurique, et l'on adapte un bouchon de liége traversé par un tube courbé pour recueillir le gaz sur le mercure, parce qu'il est trop soluble dans l'eau pour être recueilli sur ce liquide.

$$Cu + 2\,SO^3 = CuO, SO^3 + SO^2.$$

On voit, d'après l'équation, que, si l'on traite 1 équivalent de l'un des deux métaux cités par 2 équivalents d'acide sulfurique, un seul se décompose en oxygène qui se combine au métal pour

Digitized by Google

produire un oxyde basique, qui s'unit à l'autre équivalent d'acide non décomposé et forme une sulfate; l'équivalent d'acide sulfureux se dégage.

C'est toujours à ce mode de préparation qu'il faut avoir recours pour obtenir l'acide sulfureux liquide anhydre. On se sert de l'appareil que l'on vient de décrire; mais à la suite du flacon laveur on dispose un tube desséchant A, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique ou du chlorure de calcium, d'où part un tube courbé à angle droit qui se rend dans un large tube rétréci aux $\frac{2}{3}$ de sa hauteur et fermé à la lampe à l'une de ses extrémités B, et entouré d'un mélange réfrigérant pour condenser le gaz (*fig.* 40).

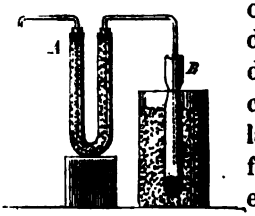


Fig. 40.

Lorsque l'expérience est achevée, on retire le tube abducteur, et l'on ferme le récipient à la lampe par la partie rétrécie; autrement il entrerait en ébullition et repasserait à l'état de gaz. C'est un liquide incolore dont la dentité est 1,42. La tension de sa vapeur est très-grande; car il bout même à 0°. Aussi par son évaporation il produit un froid considérable. Si l'on active l'évaporation par un courant d'air, le froid peut aller jusqu'à — 50° et même près de — 70°, et congeler le mercure; on obtient mieux ce résultat sous la machine pneumatique.

Lorsqu'on le mêle avec de l'eau, il la fait geler immédiatement. Ce liquide peut prendre la disposition sphéroïdale comme l'eau, quand on le place sur une plaque rouge; si l'on verse un peu d'eau sur une goutte d'acide sulfureux, le froid résultant de l'évaporation de l'acide sulfureux est suffisant pour la congeler, quand même l'expérience se fait dans un moufle chauffé au rouge.

Sous cet état, l'acide sulfureux est sans usage.

Comme l'acide sulfureux est très-soluble dans l'eau, on prépare cette dissolution au moyen d'un appareil semblable à celui qui a été décrit pour la préparation du chlore (*fig.* 26). Dans le ballon de verre on met du charbon de bois en poudre qui a été fortement calciné; on ajoute de l'acide sulfurique concentré en quantité suffisante pour humecter seulement la masse de charbon sans en faire une bouillie. Le ballon doit être placé dans un bain de sable; on chauffe modérément et l'on obtient 2 volumes d'acide sulfureux et 1 d'acide carbonique.

$$C + 2SO^3 = CO^2 + 2SO^2.$$

Digitized by Google

On voit par ce résultat que ce procédé ne peut être employé lorsqu'on veut avoir l'acide sulfureux à l'état de gaz, parce qu'il serait toujours impur ; mais quand on veut le dissoudre dans l'eau, comme le gaz sulfureux est non-seulement plus soluble que l'acide carbonique, mais encore plus abondant, ce dernier, s'il le dissolvait, serait déplacé par l'acide sulfureux. Quelques soins que l'on prenne, la dissolution contient toujours de l'acide sulfurique, et, selon M. Jacquelain, de l'acide hyposulfurique.

On a cru trouver que, dans ce mode de préparation, il se produisait un peu d'oxyde de carbone et d'un hydrogène carboné ; mais ces gaz, en tout cas, ne s'y trouvent qu'en petite quantité et ne peuvent nuire, n'étant, pour ainsi dire, pas solubles dans l'eau. Quelquefois on emploie ce procédé chez les teinturiers, lorsqu'on veut blanchir les effets de laine ou de soie.

Dans les arts, l'acide sulfureux se prépare au moyen de la combustion du soufre, soit libre, soit combiné avec le fer, ou avec le cuivre et le fer ensemble, selon la destination de ce gaz.

USAGES.

L'acide sulfureux est principalement employé pour fabriquer l'acide sulfurique. A cet effet on brûle le soufre ou les sulfures que nous avons cités, et que l'on nomme *pyrites*.

On s'en sert encore pour blanchir la laine, la soie, les plumes, la paille. L'appareil consiste en une chambre A (*fig.* 41), coupe verticale en A′ plan). Cette chambre a 10 mètres de long sur 5 de large et 6 de haut. A l'une des extrémités on pratique une porte B, B′, au milieu de la face, et au-dessus une petite fenêtre C ; à l'extrémité opposée se trouve une cheminée d'appel D, D′. On suspend les matières ou étoffes à blanchir sur des tambours E, E′, etc., qui sont disposés à la partie supérieure de la chambre : les matières suspendues doivent être mouillées.

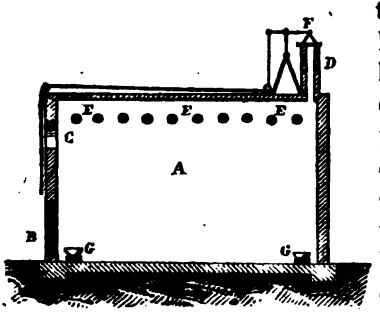


Fig. 41.

Lorsque tout est disposé dans la chambre, le registre F, F′, étant fermé, ainsi que le volet de la fenêtre C, on place aux quatre coins de la chambre des têts G, G′, chauffés au rouges, puis

Digitized by Google

on y place du soufre en canon, qui ne tarde pas à fondre et à s'enflammer. On ferme alors la porte B, B', hermétiquement. La chambre ne tarde pas à se remplir de gaz acide sulfureux : ce gaz se dissout dans l'eau qui humecte les objets suspendus, et réagit sur la matière colorante de manière à la détruire en se changeant, aux dépens de son oxygène, en acide sulfurique. Lorsque l'on pense que l'action est terminée, c'est-à-dire au bout de quelques heures, on ouvre le registre F, F', puis le volet C, afin d'expulser, par l'aspiration de la cheminée, le gaz sulfureux, qui doit s'y trouver en excès, et de renouveler l'air : on ouvre alors la porte, et l'on peut pénétrer sans inconvénient dans la chambre, et retirer les objets, qui doivent être soigneusement lavés pour entraîner l'acide sulfurique, qui les altérerait si on ne l'enlevait pas.

L'acide sulfureux est employé en médecine pour le traitement des maladies de la peau et surtout de la gale : à l'hôpital Saint-Louis, on a disposé pour ces traitements des appareils très-bien combinés mais fort coûteux : nous donnons la description d'un appareil remplissant les mêmes conditions, puisqu'il est construit d'après les mêmes principes, mais beauconp plus économique, et qu'il est facile d'établir partout.

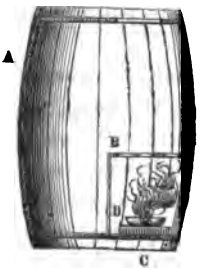


Fig. 42.

Cet appareil est composé d'un tonneau (*fig.* 42) A, dans lequel on dispose un siége à claire-voie B, sur lequel se place la personne en traitement. Sous le siége se trouve une brique C, sur laquelle on pose un têt chauffé au rouge, D, dans lequel on met quelques fragments de soufre. La personne qui s'y trouve est enveloppée jusqu'au cou d'une couverture recouvrant la partie supérieure du tonneau : c'est elle-même qui introduit le soufre dans le têt, quand elle est placée. L'élévation de température excite la transpiration ; elle dissout le gaz acide sulfureux, qui pénètre dans les pores de la peau et produit l'effet que l'on en attend. On l'emploie aussi liquide, dans des potions ou boissons, comme astringent, acidule et rafraîchissant : on n'en met que quelques gouttes.

ACIDE SULFURIQUE, SO^3 = 40 ou 500.

L'acide sulfurique a été découvert par Bazile Valentin, au quinzième siècle. On le trouve rarement à l'état de liberté dans la nature, en dissolution dans l'eau au voisinage des volcans. L'eau du

Digitized by Google

Rio-Vinagre, dans l'Amérique méridionale, en contient un peu plus de $\frac{1}{1000}$, selon M. Boussingault; celle d'une source dans le Paramo de Ruiz, $2\frac{1}{2}$ millièmes, et un peu d'acide chlorhydrique, selon M. Levoy.

L'acide sulfurique est, comme agent chimique, aussi important que la machine à vapeur comme agent mécanique. Il mérite donc plus que tout autre corps une étude approfondie.

On le connaît sous deux états : 1° anhydre et solide; 2° hydraté et liquide : mais, liquide, il forme plusieurs hydrates à proportions définies et caractérisés par des propriétés spéciales.

ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ, SO^3, HO = 49 ou 512,5.

Cet acide est un liquide incolore, inodore : sa consistance oléagineuse lui avait fait donner, avant la création de la nomenclature, le nom d'*huile de vitriol*, parce qu'on le retirait du vitriol vert (sulfate de fer). Sa densité est 1,842; il rougit fortement la teinture de tournesol, comme tous les acides énergiques; il entre en ébullition à + 325°, en produisant des vapeurs épaisses, blanches, pesantes, qui provoquent fortement la toux; exposé à une température de — 34°, il se solidifie. Cet acide a une telle affinité pour l'eau qu'on s'en sert souvent pour dessécher les gaz et pour faire les évaporations dans le vide sec; si les flacons dans lesquels on le conserve, et qui doivent être bouchés à l'émeri, parce que le liége serait promptement brûlé, si ces flacons ne bouchent pas parfaitement, l'acide absorbe l'eau hygrométrique en peu de temps.

L'hydrogène agit sur l'acide sulfurique : il se forme de l'eau et de l'acide sulfureux; aussi ne doit-on pas l'employer pour dessécher ce gaz. La plupart des autres métalloïdes le décomposent aussi, à chaud, en s'emparant d'une partie de son oxygène : beaucoup de métaux sont dans le même cas, ainsi qu'on l'a vu à l'article de l'*Acide sulfureux;* mais, pour que l'action ait lieu, il ne faut pas que l'acide soit étendu d'eau; car alors il n'agit que sur les métaux qui peuvent décomposer l'eau en sa présence; l'acide n'est pas décomposé dans ce cas.

L'eau qu'on ajoute à l'acide sulfurique concentré ne fait pas que le dissoudre : il y a combinaison et en même temps production de chaleur considérable. On ne doit pas opérer le mélange dans des flacons qui se briseraient infailliblement par le changement brusque de température, mais dans des ballons de verre ou dans des ter-

Digitized by Google

rines de grès. On verse l'acide dans l'eau, et l'on agite continuellement. Il ne faut pas ajouter tout l'acide à la fois, mais peu à peu. La température peut s'élever à + 130°, en mêlant 5 kilogrammes d'eau avec 12 $\frac{1}{2}$ kilogrammes de cet acide.

Si on opère le mélange avec de la neige et de l'acide sulfurique, on peut avoir production de chaleur, ou de froid, selon les proportions relatives des deux corps. Ainsi 4 parties d'acide et 1 de neige produisent de la chaleur. 4 parties de neige et 1 d'acide abaissent la température à — 20°.

Dans le premier mélange, le refroidissement résultant du passage de l'eau de l'état solide à l'état liquide n'est pas aussi considérable que la chaleur produite par la combinaison de l'eau avec l'acide; dans le second, c'est le contraire.

Lorsqu'on mêle parties égales d'eau et d'acide sulfurique, il y a condensation, c'est-à-dire que le volume diminue de 3 centièmes. Ce phénomène se présente lorsqu'on mêle avec l'eau certains liquides, par exemple, l'alcool, l'acide acétique concentré; ce n'est donc pas une propriété particulière à l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique peut se mêler en toutes proportions avec l'eau; mais il forme avec elle des combinaisons définies. On connaît : 1° le monohydrate, qui est celui que nous venons de décrire; un bihydrate $SO^3, 2\,HO$: sa densité est 1,78; exposé à la température de + 4°, il cristallise en gros prismes rhomboïdaux, ordinairement terminés par une pyramide ou pointement à quatre faces : ces cristaux sont transparents. En cristallisant, cet acide augmente de volume, et brise les tourilles dans lesquelles il est contenu. L'acide sulfurique attirant facilement l'humidité de l'air, si les vases qui le contiennent ne sont pas parfaitement bouchés, il arrive bientôt à l'état de bihydrate sans que l'on s'en aperçoive; les tourilles se fendent, et, si l'on ne s'en aperçoit pas, lorsque la température s'élève, l'acide, se liquéfiant, se répand au dehors et peut causer des accidents graves, ou tout au moins une perte notable. Il suffit de le chauffer à + 335° pour le ramener à l'état de monohydrate. Cet hydrate est composé, pour 100, de

Acide monohydraté.	84,38
Eau.	15,62
	100,00

Si l'on ajoute à 100 parties d'acide monohydraté 37 parties d'eau, le mélange donne le maximum de contraction. On suppose, par cette raison, que c'est un hydrate particulier. En effet, il est exac-

Digitized by Google

tement composé de 1 équivalent d'acide anhydre et de 3 d'eau : SO^3, 3 HO. Sa composition, pour 100, est, en nombres ronds, de

Acide monohydraté. . . .	72
Eau.	28
	100

Sa densité est 1,62; il bout à + 159°. Il suffit de le chauffer, comme le précédent, à + 325°, il redevient acide monohydraté. Ce dernier est le seul qui soit stable, et, quand on le chauffe, il distille sans perdre son eau.

On voit, par ces exemples, que la densité et la température de l'ébullition diminuent en proportion de l'augmentation de l'eau; Dalton et Ure ont donné des tables qu'il est souvent nécessaire de consulter.

TABLE DE DALTON.

DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour 100.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour 100.	POINT d'ébullition.
1,850	81	326°,7	1,769	67	216°,7
1,849	80	318 ,4	1,757	66	210 ,0
1,848	79	310 ,0	1,744	65	204 ,7
1,847	78	301 ,7	1,730	64	199 ,6
1,845	77	263 ,3	1,715	63	194 ,4
1,842	76	285 ,3	1,699	62	190 ,0
1,838	75	276 ,6	1,684	61	186 ,1
1,833	74	269 ,4	1,670	60	182 ,2
1,827	73	260 ,6	1,650	58,6	176 ,7
1,819	72	252 ,8	1,620	50	143 ,3
1,810	71	245 ,0	1,408	40	126 ,7
1,801	70	247 ,8	1,300	30	115 ,6
1,791	69	230 ,6	1,200	20	100 ,7
1,780	68	223 ,9	1,100	10	103 ,3

La table suivante, du docteur Ure, est calculée à la température de + 15° pour des liquides, depuis 1 jusqu'à 100 pour 100 d'acide sulfurique aqueux, c'est-à-dire monohydraté; tandis que la table de Dalton indique la quantité d'acide anhydre pour 100 contenue dans les liquides dont il donne le point d'ébullition. Ces deux tableaux sont aussi nécessaires l'un que l'autre dans les calculs proportionnels pour opérer des réactions.

Digitized by Google

TABLE DU DOCTEUR.

ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.	ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.
100	1,8485	81,54	50	1,3884	40,77
99	1,8475	80,72	49	1,4788	39,95
98	1,8460	79,90	48	1,3697	39,14
97	1,8439	79,09	47	1,3612	38,32
96	1,7410	78,28	46	1,3530	37,51
95	1,8376	77,40	45	1,3440	36,69
94	1,8336	76,65	44	1,3348	35,88
93	1,8290	75,83	43	1,3255	35,09
92	1,8233	75,02	42	1,3165	34,25
91	1,8179	74,20	41	1,3080	33,43
90	1,8115	73,39	40	1,2999	32,61
89	1,8043	72,57	39	1,2913	31,80
88	1,7962	71,75	38	1,2826	30,98
87	1,7870	70,94	37	1,2730	30,17
86	1,7774	70,12	36	1,2654	29,35
85	1,7673	69,31	35	1,2572	28,54
84	1,7570	68,49	34	1,2490	27,72
83	1,7465	67,68	33	1,2409	26,91
82	1,7360	66,86	32	1,2334	26,09
81	1,7245	66,05	31	1,2260	25,28
80	1,7120	65,23	30	1,2184	24,46
79	1,6993	64,42	29	1,2108	23,65
78	1,6870	63,60	28	1,2032	22,83
77	1,6750	62,78	27	1,1956	22,01
76	1,6630	61,97	26	1,1876	21,20
75	1,6520	61,15	25	1,1792	20,38
74	1,6415	60,34	24	1,1706	19,57
73	1,6321	59,55	23	1,1626	18,75
72	1,6204	58,71	22	1,1549	17,94
71	1,6090	57,89	21	1,1480	17,12
70	1,6975	57,08	20	1,1410	16,31
69	1,5868	56,26	19	1,1330	15,49
68	1,5760	55,45	18	1,1246	14,68
67	1,5648	54,63	17	1,1165	13,86
66	1,5503	53,82	16	1,1090	13,05
65	1,5390	53,00	15	1,1019	12,23
64	1,5280	52,18	14	1,0953	11,41
63	1,5170	51,37	13	1,0887	10,60
62	1,5066	50,55	12	1,0809	9;78
61	1,4960	49,74	11	1,0743	8,97
60	1,4860	48,92	10	1,0682	8,15
59	1,4060	48,11	9	1,0614	7,34
58	1,4660	41,29	8	1,0244	6,52
57	1,4560	46,58	7	1,0477	5,71
56	1,4460	45,58	6	1,0405	4,89
55	1,4360	44,85	5	1,0336	4,08
54	1,4265	44,03	4	1,0268	3,26
53	1,5170	43,22	3	1,0706	2,446
52	1,4073	42,40	2	1,0140	1,63
51	1,3977	41,58	1	1,0074	0,8154

Digitized by Google

L'acide sulfurique, mis en contact avec la plupart des sels, déplace l'acide qui s'y trouve combiné, si celui-ci est gazeux ou plus volatil que lui, ou s'il est insoluble ou peu soluble.

Il réagit fortement sur la plupart des substances organiques; il attaque fortement la peau, qui semble savonneuse; s'il agissait un peu longtemps, il produirait une ulcération : c'est donc un poison corrosif des plus énergiques. Si l'on y plonge des allumettes, elles sont immédiatement noircies : l'acide décompose le ligneux en s'emparant de l'hydrogène et de l'oxygène qui s'y trouvent en proportion convenable pour former de l'eau dont l'acide s'empare; la matière est carbonisée. S'il en tombe sur les vêtements, il faut y mettre immédiatement de l'ammoniaque, sans quoi l'acide, en séchant, les brûle et produit des trous. Il peut dissoudre certaines matières organiques sans les altérer, l'indigo, par exemple, et cette propriété est utilisée dans la teinture; dans d'autres cas, sous l'influence de l'eau, il détermine des changements dans la constitution de ces corps, sans que lui-même éprouve aucune altération, comme dans la transformation de la fécule en dextrine et en sucre. C'est un des cas nombreux d'action de présence dont nous avons parlé, ou force catalytique. Il serait difficile d'énumérer toutes les réactions dans lesquelles l'acide sulfurique intervient : on aura occasion de les voir dans tout le cours de l'ouvrage.

ACIDE SULFURIQUE DE SAXE, $(SO^3)^2,HO$.

On prépare à Nordhausen et à Goslar, en Saxe, un acide sulfurique particulier, contenant moins d'eau que le précédent; car, lorsqu'il est fabriqué convenablement, il ne contient que moitié de l'eau de l'acide monohydraté dont nous venons de parler, et doit être considéré comme un demi-hydrate : dans cet état, c'est un liquide souvent coloré en brun par quelques matières organiques. On peut l'obtenir incolore; sa densité est 1,9; il répand d'abondantes fumées à l'air; il se solidifie facilement par le froid, sous forme d'aiguilles.

Cet acide sert presque uniquement à dissoudre l'indigo pour la teinture, de préférence à l'acide ordinaire, parce qu'il ne faut que 4 parties d'acide de Saxe pour dissoudre 1 partie d'indigo, tandis qu'il en faut 8 de l'autre; il a, de plus, sur ce dernier l'avantage de ne jamais contenir d'acide nitrique, dont la présence nuit à la

Digitized by Google

dissolution, parce que cet acide détruit une partie de la matière colorante.

Il y a donc quatre hydrates d'acide sulfurique dans lesquels l'eau se trouve dans les rapports $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, ou, en nombres entiers, 1, 2, 4, 6.

Cet acide, tel qu'on le trouve maintenant dans le commerce, a rarement la quantité d'eau que nous avons indiquée, parce que souvent dans les récipients destinés à le condenser on ajoute de l'acide sulfurique ordinaire.

ACIDE SULFURIQUE anhydre, SO^3.

L'acide sulfurique anhydre est solide; à la température ordinaire, il se présente sous forme de houppes soyeuses, ayant l'aspect de l'asbeste tenace, que l'on peut comprimer entre les doigts sans qu'il brûle, à la condition qu'ils soient bien secs. Sa densité est 1,97, selon M. Bussy; il fond à + 25° en un liquide incolore, il bout à + 36°, mais il répand à l'air des fumées blanches, épaisses, pesantes, même à la température de 0°. M. Mitscherlich a trouvé par l'expérience que la densité de sa vapeur était 3,01, cependant celle qui est indiquée par la composition n'est que 2,77. Elle est composée, en effet, de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre et de 3 volumes d'oxygène, ou, en poids :

Soufre.	40
Oxygène.	60
	100

Cet acide est sans action sur le papier de tournesol bien sec. On ne doit pas cependant en conclure que ce n'est pas un acide; car on sait que les réactions ne peuvent que rarement s'exercer sans la présence de l'eau. La chaleur rouge le décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique anhydre peut dissoudre le dixième de son poids d'iode, avec lequel il semble être combiné; la liqueur produit des cristaux d'un beau vert, qui fondent à + 30°, et l'on peut en séparer l'acide par la distillation. Si l'on ajoute un peu plus d'iode, la liqueur prend une belle teinte bleue.

Le soufre se dissout également dans l'acide sulfurique anhydre, et produit des dissolutions dont la couleur varie selon les proportions de soufre que l'on ajoute. M. Vogel a trouvé que 1 de soufre et 5 d'acide donnaient un liquide brun transparent; 1 de soufre et

Digitized by Google

7 d'acide, un liquide vert; 1 de soufre et 10 d'acide, un liquide d'un beau bleu, susceptible de communiquer sa teinte à une grande quantité d'acide de Nordhausen.

Ces combinaisons sont peu stables. Si on les expose dans un vase parfaitement bouché, à une légère élévation de température, elles se décomposent : il se produit de l'acide sulfureux qui se liquéfie; si le vase est ouvert, cet acide se dégage. L'eau les décompose; il se dépose du soufre, et de l'acide sulfureux se dégage instantanément.

On avait pensé que la combinaison brune était un oxyde de soufre; mais Schweigger a remarqué qu'en mettant du soufre dans le récipient destiné à recueillir l'acide anhydre, et lutant parfaitement les diverses parties de l'appareil, quand l'air est expulsé, l'acide obtenu abandonne, lorsque la masse est refroidie, le soufre avec lequel il s'était combiné, ce qui ne pourrait pas avoir lieu si la combinaison était réellement un oxyde de soufre.

Le phosphore, mis en contact avec l'acide anhydre, s'enflamme au bout de peu de temps : il se forme de l'acide phosphorique anhydre, et du soufre se dépose sur les parois, si l'on opère en vase clos; autrement il se produit de l'acide sulfureux, par suite de la combustion du soufre mis en liberté.

L'acide sulfurique anhydre a une si grande affinité pour l'eau que, si l'on en verse dans ce liquide, on entend le même bruit que si l'on y plongeait un fer rouge, tant la chaleur produite est considérable; et si l'on verse l'acide dans une très-petite quantité d'eau, il peut y avoir dégagement de lumière. Les vapeurs formées par cet acide au contact de l'air sont dues à cette affinité.

Le bioxyde de nitrogène ne se combine pas avec l'acide sulfurique sans le contact de l'air; mais l'acide hyponitrique se combine avec lui, et donne le même produit cristallin que quand on fait agir l'acide sulfureux sur l'acide nitrique fumant.

L'acide sulfureux se combine avec l'acide sulfurique, lorsqu'on le fait arriver dans ce dernier acide entouré d'un mélange réfrigéran ou même de glace : le produit est liquide, fumant, incolore, plus volatil que l'acide sulfurique anhydre, et décomposable par l'eau. Il se combine avec beaucoup d'autres acides.

Mis en contact avec les corps organiques, il les noircit immédiatement.

Digitized by Google

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

On peut facilement préparer directement l'acide sulfurique anhydre au moyen du procédé de MM. Desboreiner et Magnus, en faisant passer dans un tube de porcelaine ou de verre, contenant de l'éponge de platine et chauffé vers + 300°, un mélange de 2 volumes de gaz sulfureux et de 1 d'oxygène ou de 5 d'air atmosphérique, tous deux parfaitement secs. On adapte un récipient bien desséché, que l'on refroidit au moyen de la glace, ou au moins à + 10°; on ne peut employer aucune matière organique dans la disposition de l'appareil; il faut luter avec de l'argile.

On peut encore l'obtenir en distillant l'acide sulfurique monohydraté sur de l'acide phosphorique anhydre ou sur du perchlorure de phosphore : mais, dans ce dernier cas, il se forme de l'acide chlorhydrique, ce qui est un inconvénient que n'offre pas le cas précédent.

Le procédé le plus usité consiste à distiller à une douce chaleur l'acide de Nordhausen dans une cornue de verre à laquelle on adapte un récipient en verre effilé par un bout et bien sec : on l'entourre de glace. Pour modérer l'action de la chaleur, il vaut mieux chauffer au bain de sable. L'acide de Nordhausen pouvant être considéré comme un mélange d'acide monohydraté qui n'entre en ébullition qu'à + 325° et d'acide anhydre qui bout à + 35°, on est certain, en chauffant à + 200°, de distiller entièrement ce dernier sans entraîner l'autre.

PRÉPARATION DE L'ACIDE DE SAXE.

L'acide de Saxe, que l'on nomme aussi *acide fumant*, à cause des fumées abondantes qu'il répand à l'air, et *acide glacial*, parce qu'il est souvent cristallisé, s'obtient en grand par la distillation du sulfate de fer que l'on a soin de sécher en le chauffant sur la sole d'un four, au contact de l'air ; ce qui le fait passer à l'état de sulfate de sesquioxyde, lequel, étant une base faible, abandonne l'acide plus facilement; on n'a pas besoin alors de chauffer si fortement, et l'on perd moins d'acide, quoiqu'il y en ait toujours une partie décomposée en acide sulfureux et en oxygène. La dessication n'est jamais parfaite; autrement on n'obtiendrait que de l'acide anhydre; mais, si l'on voulait qu'elle le fût, on serait forcé de chauffer assez pour chasser et même décomposer en pure perte une partie de l'acide.

Digitized by Google

Le sulfate de fer oxydé et séché au point convenable est introduit dans des cornues ou des cylindres en grès auxquels on adapte des récipients en verre, ou mieux en grès; les cornues sont placées en grand nombre des deux côtés d'un fourneau carré long. De 100 kilogrammes de sulfate de fer desséché on doit retirer 45 kilogrammes d'acide.

Dans les laboratoires on le prépare en distillant les bisulfates alcalins. Il se vend 36 fr. les 100 kilogrammes en Bohême; en France il en coûte 140. La consommation est ici de 30,000 kilogrammes. On ne conçoit pas qu'aucun industriel n'ait encore réussi en France à le produire à assez peu de frais pour soutenir la concurrence : ce ne serait cependant pas très-difficile ; mais on trouve que la consommation n'en est pas assez grande pour couvrir les dépenses de prémier établissement, ce qui n'est certainement pas possible.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ORDINAIRE EN ACIDE ANGLAIS.

Cet acide a été obtenu dans le principe exclusivement par la distillation du sulfate de fer ou de celui de cuivre, que l'on ne desséchait pas comme pour obtenir l'acide de Saxe : aussi était-il peu abondant et fort cher. On s'aperçut plus tard que l'acide sulfureux humide se transformait, par l'action de l'air, en un acide ayant les mêmes propriétés que celui provenant de cette distillation, et qu'il n'en diffère que par la quantité d'eau qu'il contient; enfin Lefèvre et Lemery, pour favoriser la combustion du soufre, y ajoutèrent du nitre et obtinrent des résultats qui dépassaient leurs calculs. Ce mode de fabrication fut adopté en Angleterre en 1746, mais sur une grande échelle, dans des chambres doublées en plomb à l'intérieur, qui avaient environ 30 mètres de long sur 3 de large et 4 de haut: on y introduisait de la vapeur d'eau, et l'on obtenait ainsi une assez grande quantité d'acide; mais sa disposition ne permettait pas un travail continu. Ce procédé fut introduit en France par *Holker*, en 1780.

On ne tarda pas à modifier l'appareil, dans le but de rendre l'opération continue, et à fractionner la chambre unique en une série de chambres plus petites avant la grande et à sa suite : c'est à *Holker* que l'on doit cette dernière modification, qui a beaucoup simplifié l'opération. Mais, avant de décrire l'appareil et la manière dont on conduit l'opération, il faut en donner la théorie.

Dans les premiers temps où l'on employa l'acide nitrique, on s'i-

Digitized by Google

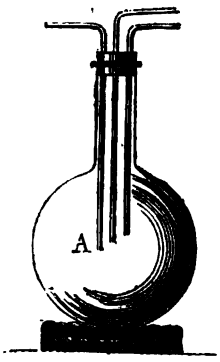


Fig. 43.

magina que cet acide cédait tout son oxygène au soufre, et qu'il se produisait seulement de l'acide sulfurique et du nitrogène.

Clément Désormes a mis sur la voie de la vraie théorie de cette formation par l'expérience suivante. On introduit dans un ballon A, (*fig.* 43), d'une capacité de plusieurs litres, de l'acide sulfureux par l'un des trois tubes qui y pénètrent; par l'un des deux autres, du bioxyde de nitrogène : les deux gaz ne réagissent pas l'un sur l'autre; on introduit enfin de l'oxygène, qui produit immédiatement des vapeurs rouges d'acide hyponitrique. Si les gaz sont secs, il ne se passe aucun phénomène nouveau; mais, s'ils sont humides, les vapeurs rouges disparaissent bientôt, et l'intérieur du ballon se recouvre de cristaux aciculaires incolores qui persistent; si l'on introduit ensuite une certaine quantité d'eau, les cristaux se dissolvent avec bruit, production de chaleur, et les vapeurs rouges paraissent de nouveau : si l'on examine le liquide, on voit qu'il contient de l'acide sulfurique. Les vapeurs rouges sont de l'acide hyponitrique se reproduisant par la combinaison du bioxyde de nitrogène qui s'est dégagé des cristaux avec l'oxygène restant dans le ballon; s'il reste de l'acide sulfureux, de nouveaux cristaux peuvent se former, et ainsi de suite.

On avait conclu de cette expérience remarquable que la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb était due à l'existence de ces cristaux qui devaient se produire pour faire de l'acide sulfurique par l'action de l'eau : en examinant avec plus de soin ce qui se passe, on a remarqué que non-seulement la production de ces cristaux n'était pas nécessaire, mais qu'elle était plutôt nuisible que favorable, et n'avait lieu que dans le cas où la vapeur d'eau manquait dans l'appareil.

Cependant, quoiqu'on se soit trompé sur l'importance du rôle de ces cristaux dans la fabrication de l'acide sulfurique, cette expérience a démontré que l'acide nitrique ne cédait pas son oxygène au soufre lui-même, mais bien à l'acide sulfureux qui s'est formé.

On a vu, en effet, que, lorsqu'on fait passer du gaz sulfureux dans de l'acide nitrique étendu d'eau, il se formait de l'acide sulfurique et de l'acide hyponitrique; de plus, on sait par ce qui a été constaté à l'article de cet acide, qu'au contact de l'eau il reproduisait de l'acide nitrique et du bioxyde de nitrogène; et que ce dernier,

Digitized by Google

au contact de l'oxygène de l'air, reproduisait de l'acide hyponitrique.

Voici donc la série de transformations qui se renouvellent presque indéfiniment dans les chambres de plomb. L'acide sulfureux et l'acide nitrique donnent l'équation :

$$SO^2 + NO^5, HO = SO^3, HO + NO^4,$$

et l'acide hyponitrique avec l'eau, l'autre équation :

$$3\ NO^4 + 2\ HO = 2\ NO^5, HO + NO^2.$$

L'acide nitrique qui se reproduit ici agit à son tour sur l'acide sulfureux. Enfin le bioxyde de nitrogène au contact de l'air, en s'emparant de l'oxygène, reproduit de l'acide hyponitrique, puis de nouveau, par l'action de l'eau, de l'acide nitrique et du bioxyde de nitrogène.

Une quantité très-limitée d'acide nitrique pourrait donc ainsi transformer des quantités, pour ainsi dire, infinies d'acide sulfureux en acide sulfurique, en empruntant de l'oxygène à l'air qui se renouvelle sans cesse dans les chambres de plomb, pour le combiner avec l'acide sulfureux. Voilà pour la théorie ; mais dans la pratique, quelques précautions que l'on prenne, il y a toujours une perte d'acide nitrique, ou plutôt de ses dérivés.

Nous ne décrirons pas la chambre de plomb primitive, puisqu'elle est abandonnée ; nous entrerons, au contraire, dans tous les détails de celle qui seule est en usage maintenant, et que l'on nomme *appareil continu*, lequel produit l'acide avec une grande économie de fabrication, et une facilité extrême dans la conduite de l'opération.

L'appareil est composé de cinq chambres principales, dont quatre petites et une grande : celle-ci, qui doit avoir une capacité de 1,000 mètres cubes, est au milieu ; les deux premières sont nommées tambours ; les deux autres petites sont à la suite de la grande, on les nomme *chambres en queue* : aux deux extrémités de l'appareil se trouvent des chambres supplémentaires, le tout en charpentes doublées intérieurement en feuilles de plomb soudées au plomb par le chalumeau aérhydrique de M. Desbassin de Richmond. Les deux chambres en queue sont disposées de telle manière par les différences de niveau que les liquides qui s'y condensent peuvent s'écouler naturellement dans la grande chambre.

Le soufre destiné à produire l'acide sulfureux est brûlé dans deux foyers A, A', au-dessus desquels sont placées deux chaudières B, dont l'une seulement est visible dans la coupe d'un des deux fourneaux,

Digitized by Google

l'autre étant figurée en élévation (*fig.* 44): ces chaudières sont chauffées par la combustion du soufre. L'acide sulfureux sort des foyers

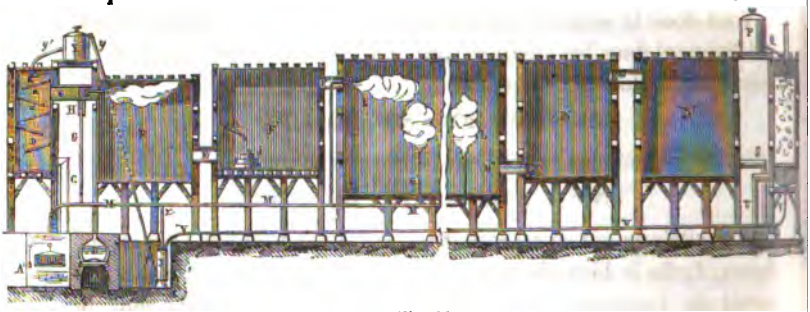


Fig. 44.

CHAMBRE DE PLOMB.

par des tuyaux qui se réunissent en un seul, C, qui le fait passer dans le premier compartiment D, dont nous indiquerons l'usage à la fin de la description : au moyen du conduit E, l'acide sulfureux passe dans le premier tambour F; cet acide s'y mêle à de la vapeur d'eau produite par les deux chaudières et amenée dans ce tambour par un petit tube G, qui passe dans un large tuyau H, à travers lequel l'air, échauffé par la vapeur, monte et pénètre dans le tambour, et de là dans tout le système, en y déterminant un tirage. Cet air est destiné à fournir l'oxygène nécessaire à la formation de l'acide sulfurique : à la partie inférieure de ce premier tambour se trouve un conduit E′ par lequel le mélange d'acide sulfureux, de vapeur d'eau et d'air arrive devant une étagère J, sur laquelle de l'acide nitrique tombe en cascade; souvent on place deux étagères semblables. L'acide nitrique arrive à la partie supérieure de l'étagère, au moyen d'un tube K, partant d'un vase à écoulement constant, placé en dehors; il se produit de l'acide sulfurique très-chargé d'acide nitrique, qui passe au moyen d'un tuyau de F′ en F, dont le niveau est plus bas. A la partie supérieure du second tambour F′, se trouve un conduit par lequel les vapeurs et les gaz pénètrent dans la grande chambre L, dont on ne presente ici que les extrémités pour ne pas donner une trop grande étendue à la figure. A travers le conduit E″, passe un tube G′; ce tube introduit de la vapeur dans la grande chambre, qui en reçoit encore par les deux autres tubes G″,G‴. Les tubes G, G′, etc., partent d'un tuyau M, qui reçoit directement des chaudières B la vapeur qu'il doit distribuer.

Les différents jets de vapeur sont chargés non-seulement de

Digitized by Google

fournir de l'eau aux gaz, mais encore d'en favoriser le mélange et la réaction, qui s'opère principalement dans cette partie de l'appareil.

Les portions de gaz dont la réaction n'est pas achevée s'écoulent par le conduit E''' dans la première chambre en queue N, de celle-ci dans la seconde N' par le conduit E''''. L'acide condensé en N', dont le niveau est supérieur à celui de N, y coule par un tuyau, et de même de N dans la grande chambre, dont le niveau est encore plus bas.

La chambre N' terminait, il y a encore quelques années, l'appareil; il y avait à la partie supérieure un tuyau faisant l'office de cheminée, par lequel l'air, dépouillé de son oxygène, s'écoulait dans l'atmosphère; mais, en même temps, il s'échappait d'abondantes vapeurs rouges d'acide hyponitrique, qui étaient une perte notable dans la fabrication, et de plus causaient de grands dommages dans les cultures voisines; ce qui nécessitait des indemnités : il s'ensuivait que le prix de revient était fortement augmenté.

Gay-Lussac apporta un perfectionnement à ces chambres de plomb, en ajoutant à la dernière chambre un nouveau compartiment que l'on nomme quelquefois *chambre additionnelle*, formant entonnoir par le bas. A quelques décimètres au-dessus du fond se trouve une claire-voie sur laquelle on place des fragments de coke, destinés à faire ce que l'on nomme la *cascade de Clément*. Ce coke est destiné à recevoir de l'acide sulfurique concentré, qui vient d'un réservoir P, au moyen du tube Q, sur un petit vase à bascule R, dont le mouvement alternatif est déterminé par la chute et l'écoulement de l'acide qu'il reçoit. Cet acide, se divisant, dissout alors toutes les vapeurs d'acide hyponitrique qui sans lui se seraient échappées.

Les gaz et vapeurs arrivent dans cette chambre nouvelle par le conduit S, qui aboutit à un réservoir T, dans lequel se déposent les vapeurs condensées : un autre conduit U fait parvenir les gaz en O. Un tuyau V reçoit l'acide sulfurique chargé d'acide hyponitrique, et le fait parvenir dans un réservoir X. Ce réservoir peut être mis en communication avec le conduit de vapeur M, par le tube X, en ouvrant le robinet dont il est pourvu. Si l'on ouvre ce robinet, la vapeur, exerçant une pression, refoule l'acide dans le tube *y*, et, placé dans le réservoir à écoulement constant Y, l'acide en sort par le tube *y'*, et tombe dans le compartiment D, sur un petit vase à bascule R', pareil à R, et de là sur des plaques de plomb Z, Z', etc., où, se trouvant en contact avec l'acide sulfureux venant des foyers, il perd son acide hyponitrique en produisant une

Digitized by Google

nouvelle quantité d'acide sulfurique et du bioxyde de nitrogène.

On peut remplacer, dans la cascade, l'acide sulfurique par les eaux ammoniacales qui se condensent pendant la fabrication du gaz d'éclairage, ou les urines des dépôts de vidange, dans lesquelles l'urée s'est changée en carbonate d'ammoniaque. Les produits qui résultent de cette réaction peuvent être employés avec un grand avantage à la confection d'engrais puissants dont le prix compense l'emploi de l'acide nitrique.

On peut très-facilement, à défaut d'eaux ammoniacales, se servir de lait de chaux, comme l'a proposé depuis longtemps *Clément*.

Dans les chambres de plomb de la capacité que nous avons indiquée, c'est-à-dire d'environ 1,000 mètres cubes pour la chambre principale et de 125 pour chaque tambour ou chambre en queue, c'est-à-dire ensemble 1,500 mètres cubes, on peut brûler 1,000 kilogrammes de soufre, ou plus de 2,000 kilogrammes de pyrites de fer en 24 heures; ce qui doit donner 30,000 kilogrammes d'acide.

Le four à combustion pour les pyrites diffère de celui dans lequel on ne brûle que du soufre, en ce qu'il faut placer les pyrites sur une espèce de sole en fonte sous laquelle se trouve un foyer destiné à échauffer les pyrites pour déterminer leur combustion; mais dans quelques usines, en Angleterre, le four est disposé comme un petit four à chaux, dans lequel la température, étant une fois élevée à un point convenable, se maintient assez pour que la combustion des pyrites continue d'elle-même. Le four employé en Suède pour l'extraction du soufre des pyrites cuivreuses serait préférable. A Chessy, près de Lyon, on a adopté une disposition analogue.

L'acide obtenu par la combustion des pyrites contient souvent de l'acide arsenieux; nous indiquerons le moyen que l'on peut employer pour l'en purger.

Quelques fabricants n'emploient pas la cascade d'acide nitrique. Pour envoyer dans les chambres l'acide nitrique, ils ajoutent au soufre 6 à 7 pour 100 de nitrate de soude, en humectant le tout avec un peu d'acide sulfurique; celui-ci décompose le nitrate de soude; mais il est préférable de placer le nitrate de soude et l'acide sulfurique dans une marmite de fonte au milieu du four dans lequel s'opère la combustion du soufre : ce moyen est plus économique et doit être préféré.

L'acide qui se dépose dans les chambres ne doit pas être amené à un point de concentration trop élevé, parce qu'il retiendrait de l'acide hyponitrique qui serait perdu pour la fabrication, et nuirait aux

Digitized by Google

qualités de l'acide, c'est en général à 53° de l'aréomètre de Baumé au maximum; ce qui correspond à une densité de 1,586. Cette concentration est trop faible pour beaucoup d'usages, et l'on est obligé de concentrer l'acide dans des chaudières de plomb jusqu'à ce qu'il marque 62° à l'aréomètre; ce qui correspond à la densité de 1,73 : l'ébullition s'opérant alors à la température de + 198° environ, le plomb peut résister; à ce degré de concentration, l'acide peut être employé dans la décomposition du sel marin pour produire de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude. Dans les fabriques de soude où l'on fait l'acide sulfurique, on arrête la concentration à ce point, et même seulement à 60°, densité à laquelle l'ébullition se fait à + 195° : on est alors plus certain de ménager les chaudières, et la réaction sur le sel marin ne s'en produit que mieux.

En ne poussant pas l'opération plus loin, l'acide sulfurique, au moins lorsqu'il est préparé au moyen de la combustion des pyrites, ne revient pas à 5 francs les 100 kilogrammes; et il peut servir aussi avantageusement à la fabrication de l'acide nitrique et de beaucoup d'autres produits.

Mais, pour quelques autres fabrications, il est nécessaire de le concentrer autant que possible, et de même lorsqu'il doit être transporté hors de la fabrique, parce que, contenant environ 16 pour 100 d'eau de plus qu'à son plus haut degré de concentration, les frais de port en sont d'autant augmentés.

Lorsqu'on doit concentrer l'acide sulfurique au maximum, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il marque 66°, ce qui correspond à la densité 1,85, il faut opérer dans des cornues de verre, de grès ou de platine, parce que la température de l'ébullition augmente en même temps que la quantité d'eau diminue, et le plomb serait attaqué et même fondrait.

Les cornues de verre ou de grès doivent être recouvertes d'un lut d'argile et de sable, pour les protéger contre l'action du feu et leur donner plus de résistance; elles ont une capacité d'environ quarante litres : elles sont placées à côté les unes des autres dans un fourneau de galère, qui peut en contenir 40 ou 50 de chaque côté, et l'on y adapte des récipients dans lesquels on condense l'eau, qui entraîne toujours un peu d'acide : cette eau est versée dans les chambres de plomb. Ces cornues ont l'inconvénient de pouvoir casser souvent, et de causer de grandes pertes. Les cornues de platine ne présentent pas cet inconvénient, mais le prix en est élevé, puisque les plus petites ne coûtent pas moins de 20,000 francs, et l'on en

Digitized by Google

fait dont le prix est quadruple; ces dernières peuvent concentrer 4,000 kilogrammes d'acide en 24 heures.

Bréant a imaginé un siphon en platine à quatre branches enfermées dans une enveloppe métallique traversée par un courant d'eau qui refroidit l'acide complétement avant son arrivée dans les tourilles. L'appareil a, une marche continue, et il n'y a pas de chaleur perdue.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

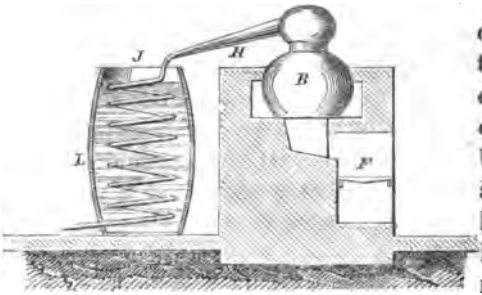


Fig. 45.

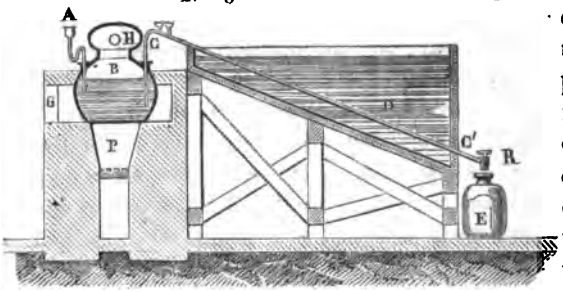


Fig. 45 *bis*.

L'alambic en platine qui sert à la concentration de l'acide sulfurique est composé d'une cucurbite B (*fig.* 45). Un tube en *S*, A, sert à introduire l'acide; le chapiteau de l'alambic porte latéralement une allonge H, qui conduit les vapeurs distillées dans un serpentin J, placé dans un réfrigérant qui les condense. Le liquide condensé est de l'eau contenant une certaine quantité d'acide sulfurique : on l'introduit dans la chambre de plomb. Le siphon en platine C, C', pénètre par une tubulure au fond de la cucurbite; à sa partie supérieure il porte des tubes à entonnoir pour l'amorcer. Pendant cette opération, le robinet R, placé à l'extrémité inférieure du siphon, est fermé. Le siphon est plongé dans un réfrigérant D, lequel reçoit un courant constant d'eau qui permet de recevoir l'acide complétement refroidi dans une tourille E. L'alambic est placé sur un foyer F; les gaz de la combustion s'échappent par une cheminée G. Les deux figures sont des coupes verticales perpendiculaires l'une à l'autre.

Digitized by Google

L'acide sulfurique obtenu par ce procédé contient des corps étrangers, du sulfate de plomb, provenant de l'action de l'acide sur le métal des chambres et des chaudières, des sels provenant de l'eau employée, de l'acide hyponitrique, de l'acide sulfureux, quelquefois de l'acide arsénieux. Ces divers corps ne sont pas également nuisibles dans l'industrie; l'acide hyponitrique et l'acide arsénieux seuls doivent être éliminés aussi absolument que possible.

M. Pelouze a donné un procédé fort ingénieux et simple pour détruire l'acide hyponitrique ou l'acide nitreux qui peuvent s'y trouver : il consiste à ajouter à l'acide, pendant sa concentration, une petite quantité de sulfate d'ammoniaque, dont la base cède son hydrogène à l'oxygène des combinaisons du nitrogène pour former de l'eau tandis que le nitrogène se dégage ; les réactions sont indiquées par les équations :

$$3NO^4 \text{ ou } N^3O^{12} - 4\,(NH^3, HO, SO^3) = 4\,SO^3 + 13\,HO + 7N,$$

en supposant de l'acide hyponitrique, et la suivante

$$NO^3 + NH^3, HO, SO^3 = SO^3 - 4\,HO - 2\,N,$$

en supposant de l'acide nitreux.

La présence d'un petit excès de sulfate d'ammoniaque ne nuisant pas, tandis que la plus petite quantité d'acide hyponitrique ou nitreux nuirait dans quelques opérations, comme la dissolution de l'indigo ou la carbonisation de la garance, on ne doit pas craindre d'en mettre plus qu'il ne faut.

L'acide arsénieux, qui provient surtout de la combustion du soufre des pyrites, peut être éliminé au moyen du sulfure de barium : il se forme du sulfure d'arsenic et du sulfate de baryte également insoluble qu'on laisse déposer. L'équation indique les rapports de la réaction :

$$AsO^3 + 3Ba\,S^3\,(^*) + n\,SO^3 = AsS^3 + 3\,BaO, SO^3 + n\,SO^3.$$

Ce mode de purification est employé à l'usine des Chessy, près de Lyon.

L'élimination de l'acide arsénieux, AsO, est d'une importance très-grande, dans le cas surtout où l'acide sulfurique doit servir à obtenir l'acide acétique, vinaigre de bois, par la décomposition de l'acétate de soude, l'acide arsénieux formant avec l'acide acétique une combinaison volatile très-vénéneuse, dont nous aurons à parler à la *Chimie organique*, combinaison qui reste en dissolution dans le vinaigre dis-

(4) N représente une quantité indéfinie.

Digitized by Google

tillé, et qu'il est nécessaire d'éviter pour les opérations de médecine légale ayant pour but la recherche de l'arsenic.

Les autres substances, sulfates de plomb, de peroxyde de fer, de chaux, etc., ne peuvent nuire dans l'industrie d'une manière sensible; mais dans les laboratoires il n'en est pas de même : il faut que l'acide sulfurique soit tout à fait pur.

L'opération au moyen de laquelle on obtient cette purification absolue présente quelque difficulté, en raison des soubresauts qui se produisent dès que l'ébullition commence pour opérer la distillation, et qui peuvent briser la cornue.

La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue de verre dont le col pénètre dans un ballon qui n'a pas besoin de tubulure; car on ne doit employer ni lut ni bouchon : il est bon que le col de la cornue avance presque jusqu'au centre du ballon. Pour éviter ou au moins diminuer les soubresauts, Gay-Lussac a recommandé de mettre au fond de la cornue de petits morceaux de fil de platine, qui favorisent l'ébullition et la rendent plus régulière : on doit avoir un second ballon parfaitement lavé à l'eau distillée, et desséché pour mettre à la place du premier lorsqu'on a distillé un dixième environ de l'acide. On chauffe graduellement la cornue, dans laquelle on a introduit l'acide avec un peu de sulfate d'ammoniaque pour détruire les composés nitreux; et, lorsqu'il en est temps, on change le récipient dans lequel l'acide pur et au maximum de concentration vient se condenser.

M. Lemercier a proposé d'épurer la distillation au moyen d'une grille double hémisphérique, présentant au centre une cavité dans laquelle on pose la cornue, qui, n'étant chauffée que latéralement et non au fond, ne présente que peu de dangers.

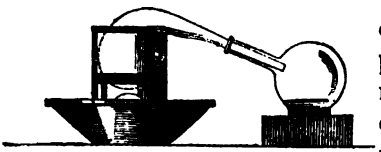


Fig. 46.

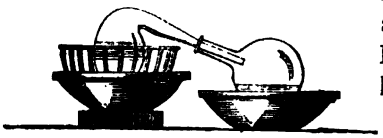


Fig. 47.

Toutefois, quand on fait cette opération il est toujours bon de placer le fourneau dans une terrine qui, recevant l'acide dans le cas où la cornue vient à casser, préserve des accidents terribles résultant d'une brûlure par cet acide bouillant (*fig.* 46 et 47). Les différents sels contenus dans l'acide restent dans la cornue.

Il est très-important de s'assurer de la pureté de l'acide que

Digitized by Google

l'on a distillé : on doit surtout vérifier s'il ne contient pas d'arsenic, dont on peut reconnaître la présence au moyen d'un sulfure alcalin qui produit un précipité jaune, et mieux au moyen de l'appareil de Marsh que nous décrirons à l'*Arsenic*.

La présence du plomb ou de l'étain est décelée par l'acide sulfhydrique. Ce dernier ne s'y rencontre plus que bien rarement, presque toutes les chambres étant soudées en plomb.

Les produits nitreux peuvent être reconnus par un grand nombre de moyens :

1° Par le protosulfate de fer en dissolution ou en cristaux : il prend alors une couleur rouge violacée.

2° Par le cuivre métallique : on introduit ce métal en copeaux ou en limaille dans un tube fermé par un bout; on verse l'acide dessus. Les produits nitreux donnent des vapeurs rouges lorsqu'on chauffe légèrement le tube.

3° Au moyen de sulfate d'indigo, que ces produits détruisent en remplaçant la couleur bleue par une teinte jaunâtre.

4° Par la narcotine, qui, ajoutée à l'acide sulfurique chargé de produits nitreux, prend immédiatement une couleur rouge foncé.

USAGES.

Nous avons déjà indiqué la plupart des usages de l'acide sulfurique dans les arts; il n'est presque pas d'industrie chimique qui ne doive y avoir recours.

La médecine l'emploie dans quelques cas. On le prescrit très-étendu d'eau comme astringent et rafraîchissant, pour combattre les coliques de plomb : nous aurons occasion de faire voir, à l'article du *Sulfate de plomb*, que l'effet qu'il produit dans ce cas n'est qu'un palliatif. On en fait des gargarismes, des collyres, des lavements astringents. Une de ses plus heureuses applications est pour le traitement des engelures, tant qu'il n'y a pas de crevasses : pour cet usage, on l'emploie seulement à 2 degrés; on l'obtient à ce point en mêlant 20 grammes d'acide sulfurique à 66° à de l'eau, et complétant un litre.

M. Velpeau l'a proposé comme caustique : il faut le mêler avec de la poudre de safran, pour former une pâte que l'on pose sur la partie que l'on veut traiter : de cette manière, l'effet est toujours circonscrit à l'espace occupé par cette espèce de pommade. Il se forme une escarre qui se détache avec une grande facilité.

Digitized by Google

ACIDE HYPOSULFUREUX : S^2O^2 ou $S\left\{\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\right. = 48$ ou 600.

L'acide hyposulfureux est tellement instable lorsqu'on l'isole de ses combinaisons qu'il se décompose presque aussitôt en acide sulfureux et en soufre; on ne le connaît donc qu'à l'état de combinaison saline.

M. Persoz a annoncé qu'on pouvait l'obtenir en décomposant l'hyposulfite de plomb par l'acide sulfhydrique, filtrant et évaporant dans le vide sec; on obtient dans ce cas, selon ce chimiste, un liquide sirupeux, incolore, inodore, qui est décomposé à froid par presque tous les acides en acide sulfureux et soufre, et de même sans addition par une température de + 80° : $S^2O^2 = SO^2 + S$.

La manière dont se décompose cet acide en soufre et acide sulfureux, comme l'acide sulfurique, en oxygène et acide sulfureux, ainsi que l'isomorphisme des combinaisons qu'il forme avec les analogues produits par l'acide sulfurique, ont fait penser à M. Persoz que l'on pourrait considérer ce corps comme de l'acide sulfurique dans lequel 1 équivalent de soufre serait substitué à 1 équivalent de soufre. Berzélius trouve cette hypothèse absurde; mais, malgré le respect que l'on doit avoir pour l'opinion d'un savant d'un ordre si élevé, beaucoup de chimistes ont adopté l'opinion qu'il critique.

Cet acide se produit : 1° toutes les fois que l'on fait agir l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau sur les métaux qui décomposent ce liquide sous l'influence des acides, comme le fer, le zinc. C'est ainsi que Bertholet le vit pour la première fois. Dans cette réaction il se produit toujours un mélange de sulfite et d'hyposulfite :

$$2\,Zn + 3\,SO^2 = ZnO, SO^2 + ZnO, S^2O^2.$$

2° Lorsqu'on fait digérer dans un vase clos la dissolution d'un sulfite avec de la fleur de soufre lavée; par exemple, le sulfite de soude :

$$NaO, SO^2 + S = NaO, S^2O^2.$$

3° En exposant à l'air la dissolution d'un sulfure alcalin au moins bisulfuré, jusqu'à ce que la dissolution soit incolore : il ne se forme que de l'hyposulfite, s'il n'est que bisulfuré; s'il est tri, quadrisulfuré, le soufre excédant se dépose. Ainsi :

$$NaS^2 + O^3 = NaO, S^2O^2.$$
$$NaS^3 + O^3 = NaO, S^2O^2 + S.$$

L'acide hyposulfureux, ou plutôt les combinaisons qu'il forme, ont peu d'usage; c'est seulement aux hyposulfites que nous devrons en parler.

Digitized by Google

Il est composé de $\frac{2}{3}$ de volume de vapeur de soufre et de 2 d'oxygène, et, en poids : Soufre 66,67.

Oxygène 33,33

100,00

ACIDES DU SOUFRE DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Les acides de cette série se décomposent tous plus ou moins facilement par la chaleur, et quelques-uns même spontanément; c'est en raison de cette analogie que Berzélius a cru devoir en faire une série distincte qui a été généralement adoptée. Ils sont d'ailleurs sans aucune importance quant à leurs applications, et n'en ont réellement que pour la science.

ACIDE HYPOSULFURIQUE ou **dithionique**, $S^2O^5 = 72$ ou 900.

Cet acide a été découvert par Gay-Lussac et Welter en 1809. On ne l'obtient jamais anhydre. C'est un liquide incolore, rougissant fortement le tournesol; on ne peut le concentrer que par l'évaporation dans le vide sec; à son plus grand degré de concentration, sa densité est 1,347. Si l'on voulait pousser l'évaporation plus loin, il se décomposerait en acide sulfurique qui resterait et acide sulfureux qui se dégagerait : $S^2O^5, HO = SO^2 + SO^3, HO$.

Si l'on voulait évaporer au moyen de la chaleur, la même décomposition s'opérerait dès le commencement.

Mis en contact avec le zinc, il le dissout en dégageant de l'hydrogène. Le chlore ni l'acide nitrique ne le changent, à froid, en acide sulfurique; mais, si l'on fait bouillir la liqueur, la transformation se produit. Le bioxyde de manganèse agit de même.

PRÉPARATION.

Welter, en cherchant à faire l'analyse d'un oxyde de manganèse, par l'acide sulfureux que l'on employait alors pour faire, sous l'influence de l'eau, l'analyse de quelques composés, comme la fonte, l'acier, vit qu'il se produisait un sel dont on ne pouvait séparer l'acide par la baryte, et qui ne pouvait dès lors être de l'acide sulfurique. Aidé de Gay-Lussac, il continua ses recherches, et ces chimistes découvrirent ainsi cet acide. C'est ce procédé que l'on suit. On met en suspension dans l'eau du bioxyde de manganèse en poudre fine, et l'on fait passer à travers un courant de gaz sulfureux.

Digitized by Google

Le bioxyde de manganèse perd la moitié de son oxygène, et il se produit un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse :

$$2\,MnO^2 + 3\,SO^2 = MnO,\,SO^3 + MnO,\,S^2O^5.$$

Lorsqu'on a cessé de faire passer du gaz sulfureux, on laisse déposer le bioxyde non attaqué : on filtre la liqueur que l'on traite par le sulfure de barium; il se forme du sulfure de manganèse et du sulfate de baryte, tous deux insolubles, qui se déposent. L'hyposulfate de baryte soluble, comme tous les hyposulfates, reste en dissolution : on filtre la liqueur que l'on traite par l'acide sulfurique, dont on n'ajoute que la quantité nécessaire pour précipiter la baryte; on filtre pour séparer le sulfate de baryte insoluble, et la liqueur ne contenant plus que l'acide hyposulfurique est évaporée dans le vide sec.

Cet acide est composé, en volumes, de $\frac{2}{3}$ de vapeur de soufre et de 5 d'oxygène et en poids, de :

Soufre. . . .	44,44
Oxygène. . .	55,56
	100,00

ACIDE HYPOSULFURIQUE monosulfuré ou trithionique,
S^3O^5 = 88 ou 1100.

Cet acide a été découvert par M. Langlois; c'est un liquide incolore, inodore, d'une consistance sirupeuse, d'une saveur acide et amère en même temps; on ne peut l'obtenir anhydre. Il se décompose spontanément en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre : $S^3O^5 = SO^3 + SO^2 + S$.

On obtient cet acide en traitant le bisulfite de potasse par la fleur de soufre lavée. On laisse digérer à une température qui ne doit pas dépasser + 80°, pendant quelques jours; la liqueur se colore en jaune, et il se dégage de l'acide sulfureux. La couleur disparaît lorsque la réaction est terminée; on filtre alors la liqueur chaude, pour séparer l'excès du soufre. Par le refroidissement, le trithionate de potasse cristallisse; pour en extraire l'acide, on dissout les cristaux, et l'on traite la liqueur par l'acide perchlorique; il se forme à 0° du perchlorate de potasse, presque insoluble à cette température : la liqueur filtrée ne contient plus que l'acide trithionique.

Cet acide se forme aussi par l'évaporation des hyposulfites, et en traitant les hyposulfates ou thionates par le soufre.

Digitized by Google

Cet acide est caractérisé par la manière dont il se comporte avec les sels de sous-oxyde de mercure, qu'il précipite en noir.

Il est composé en poids de :

Soufre. . . .	54,54
Oxygène. . .	45,46
	100,00

ACIDE HYPOSULFURIQUE bisulfuré ou **tétrathionique**, $S^4O^5 = 104$ ou 1300.

L'acide tétrathionique a été obtenu par MM. Fordos et Gélis en traitant 2 équivalents d'hyposulfite de baryte par 1 équivalent d'iode : il se forme 1 équivalent d'iodure de barium ; l'oxygène combiné à cet équivalent de métal s'unit aux 2 équivalents d'acide hyposulfureux pour former l'acide tétrathionique, qui, étant monobasique comme les deux précédents, neutralise l'équivalent de baryte restant :

$$2\,(BaO, S^2O^2) + I = BaI + BaO, S^4O^5.$$

Les deux sels en dissolution sont évaporés doucement. L'iodure de barium cristallise ; l'eau-mère retient le tétrathionate de baryte, que l'on décompose par l'acide sulfurique pour en obtenir l'acide.

On peut encore l'obtenir en traitant les hyposulfites par les chlorures d'or et de cuivre et les sels de peroxyde de fer.

Il est instable ; il donne par sa décomposition l'acide trithionique et du soufre :

$$S^4\,O^5\,S^3 = 5.$$

Il est composé de :

Soufre. . . .	61,54
Oxygène. . .	38,46
	100,00

Cet acide est sans usages et sans importance.

ACIDE HYPOSULFURIQUE trisulfuré ou **pentathionique**, $S^5O^5 = 120$ ou 1500.

Cet acide, qui, comme l'acide hyposulfureux, est composé des mêmes nombres d'équivalents de soufre et d'oxygène, et par conséquent est isomère, ne forme pas comme lui des sels qui soient tous solubles. Il a été découvert par M. Wakenroder en traitant l'acide

Digitized by Google

sulfureux en dissolution par l'acide sulfhydrique. On ne peut l'obtenir sans eau, mais plus stable que les autres acides de cette série: on peut le concentrer au moyen d'une chaleur modérée. On ne peut l'obtenir anhydre. C'est un liquide incolore, inodore; sa saveur, aigre, est amère et astringente; il rougit le tournesol.

La chaleur le décompose quand elle se rapproche du point de l'ébullition de l'eau, et il donne des acides sulfurique, sulfureux et sulfhydrique.

Il n'est pas décomposé par l'iode comme l'acide hyposulfureux; le chlore le transforme en acide sulfurique; l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique ainsi que le fer et le cuivre, le décomposent.

On peut le reconnaître au moyen des réactions produites par les sels de mercure, d'argent et de plomb. Le nitrate de sous-oxyde de mercure est précipité en jaune; le nitrate d'argent, de même; le précipité noircit. Les sels de plomb ne sont pas précipités.

Cet acide se produit aussi dans la réaction de l'eau sur le perchlorure de soufre; mais il ne tarde pas à se décomposer.

Il est composé de :

Soufre. . . .	66,67
Oxygène. . .	33,33
	100,00

SULFURE DE NITROGÈNE (azoture de soufre),

$NS^2 = 50$ ou 575.

Le sulfure de nitrogène a été découvert par M. Soubeiran : c'est un corps solide, jaune; sa saveur est âcre; il n'a que peu d'odeur, cependant il irrite fortement les muqueuses et les yeux. Il est peu stable, et peut détoner quand on le broie avec des corps durs. Sur les charbons rouges, il fuse seulement; cependant, lorsqu'on le chauffe à $+ 157°$, il détone. Le sulfure de nitrogène est insoluble dans l'eau, qui le décompose en ammoniaque, hyposulfite et trithionate d'ammoniaque; il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther et les essences.

Le sulfure de carbone peut en dissoudre $1\frac{1}{2}$ pour 100 en poudre : par l'évaporation spontanée, la dissolution le laisse déposer sous forme de cristaux, qui sont des prismes rhomboïdaux terminés par un biseau : ils sont d'un beau jaune et transparents. Le con-

Digitized by Google

tact prolongé des deux corps donne lieu à la formation d'acide sulfocyanhydrique, et peut-être de sulfocyanogène.

PRÉPARATION.

Pour obtenir ce corps, on fait passer un courant de gaz ammoniac sec à travers du chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone; il se forme du sulfure de nitrogène, du soufre, du chlorhydrate d'ammoniaque, et quelques autres produits dont nous parlerons aux *Chlorures de soufre.* Le chlorhydrate d'ammoniaque forme des flocons qui se déposent à mesure qu'il se forme : la dissolution se colore fortement, puis on voit paraître d'autres flocons d'un beau rouge cochenille qui brunissent bientôt; enfin la liqueur devient jaune. On arrête alors le courant de gaz : on décante la liqueur claire, celle-ci, par l'évaporation spontanée, laisse d'abord cristalliser le soufre, puis le sulfure de nitrogène.

Ce corps, très-curieux mais sans usage, est composé, en volumes, de $\frac{2}{3}$ de vapeur de soufre et de 2 de nitrogène, et, en poids, de :

Soufre. . . .	69,56
Nitrogène. . .	30,44
	100,00

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE.

Le soufre peut former avec le chlore cinq combinaisons : S^2Cl, S^4Cl^3, $S\,Cl^2$, $S\,Cl^3$. Les deux dernières n'ont pas encore pu être isolées des combinaisons plus complexes qu'elles forment. Les chlorures se comportent comme des acides : tous sont décomposés par l'eau; il se produit de l'acide chlorhydrique.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE, $S^2\,Cl$ = 67,5 ou 643, 2.

Le protochlorure de soufre est un liquide jaune-rougeâtre, d'une odeur particulière, fétide, piquante; sa saveur est âcre, sa densité est 1,628; quand on en verse dans l'eau, il tombe au fond, et présente l'apparence d'une huile; il s'y décompose lentement, si l'on n'agite pas. Il entre en ébullition à + 139°, et distille sans se décomposer; la densité de sa vapeur est 4,7.

Le soufre, le sélénium, le phosphore, s'y dissolvent sans y produire de décomposition. Si l'on introduit ces dissolutions dans une cornue et qu'on chauffe, le chlorure de soufre distille; en lais-

Digitized by Google

sant la dissolution s'évaporer spontanément, le soufre cristallise en octaèdres.

PRÉPARATION.

Pour préparer le protochlure de soufre, on place de la fleur de soufre lavée et séchée au fond d'une éprouvette à pied parfaitement sèche, placée dans un vase afin d'être entourée de glace et d'eau (*fig.* 48) : on peut remplacer avantageusement l'éprouvette par une cornue tubulée. Il faut que le courant de gaz chlore passe lentement et longtemps. Il y a beaucoup de chlore non absorbé par le soufre, et il faut autant que possible faire cette préparation dehors, pour n'en être pas incommodé. Lorsque la plus grande partie du soufre est transformée en chlorure, on distille la liqueur pour la séparer du soufre dissous. Il faut ménager la chaleur pour ne pas distiller de soufre.

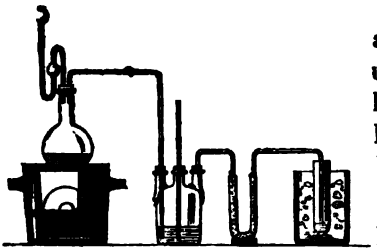


Fig. 48.

On l'obtient de même en distillant un mélange de 6 parties de chlorure de mercure ou 2 de protochlorure d'étain avec 1 de soufre.

Le protochlorure de soufre est composé, en volumes, de $\frac{1}{2}$ de vapeur de soufre et de 2 de chlore, et, en poids, de :

Soufre. . . .	47,43
Chlore. . . .	52,57
	100,00

C'est plutôt un sous-chlorure qu'un protochlorure.

BICHLORURE DE SOUFRE : SCl = 51,5 ou 643,2.

Le bichlorure de soufre est un liquide rouge ; son odeur pénétrante et désagréable tient de celles du protochlorure et du chlore ensemble ; sa saveur est forte et âcre ; sa densité est 1,625. On peut le faire cristalliser en le refroidissant ; à la température de + 50°, il commence à se décomposer en protochlorure et chlore ; sa vapeur a une densité de 3,649. Il bout à + 94° ; et la température est constante, si l'on entretient un courant de gaz chlore sec. La lumière solaire le décompose avec explosion.

Les métaux le décomposent pour la plupart, en produisant des

Digitized by Google

sulfures et des chlorures; il y a toujours élévation de température.

L'eau le décompose comme le protochlorure. Il se forme de même de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, qui paraissent provenir de la décomposition des acides de la série thionique, d'après les expériences de MM. Fordos et Gélis.

Le chlore humide donne lieu à une réaction particulière quand on le fait arriver dans un flacon renfermant quelques grammes de ce bichlorure et entouré d'un mélange réfrigérant; on voit bientôt paraître des cristaux incolores, que l'on purge du bichlorure restant en faisant ensuite passer un courant de chlore sec pendant plusieurs heures. M. Millon, qui a fait cette observation, a vu que ces cristaux, après un temps assez long, se liquéfiaient et produisaient un liquide jaune, qui ne se solidifie pas à —18°, et que l'on transforme en acides chlorhydrique et sulfurique seulement.

Le bichlorure de soufre se combine avec le sulfure de nitrogène. Il faut que ces deux corps soient dissous dans le sulfure de carbone; on obtient des cristaux jaunes, volatils, que l'on purifie en les sublimant: leur composition est représentée par la formule SCl, NS^2. Le résidu de la distillation contient deux autres combinaisons du même genre, que l'on peut obtenir directement: l'un, qui a pour composition $SCl, 2NS^2$, se présentant sous forme de flocons d'un beau rouge-cochenille, peut être produit en augmentant la quantité de dissolution de sulfure de nitrogène par rapport à celle de bichlorure de soufre.

Le produit rouge, chauffé à +110°, perd une partie du chlorure de soufre et devient $SCl, 3\ NS^2$, inaltérable à l'air, peu soluble dans le sulfure de carbone, décomposable par l'eau en divers produits non étudiés, dont l'un est d'une très-belle couleur bleue. La dissolution alcoolique de potasse est colorée en rouge par ce produit.

MM. Fordos et Gélis ont obtenu des résultats analogues avec le protochlorure de soufre.

PRÉPARATION.

Pour préparer le bichlorure, on fait passer à travers le protochlorure refroidi à 0° un courant de gaz chlore sec.

Il est composé, en volumes, de $\frac{1}{3}$ de vapeur de soufre et 2 de chlore, et, en poids, de:

Soufre. . .	31,09
Chlore. . .	68,91
	100,00

Digitized by Google

Chlorure intermédiaire : S^4Cl^3 = 170,5 ou 1329,6.

Ce chlorure est le résultat de la distillation du bichlorure. C'est un liquide jaune-orangé, que l'on peut considérer comme résultant de la combinaison d'un équivalent de protochlorure avec deux de bichlorure :

$$S^4Cl^3 = S^2Cl + 2SCl.$$

CHLORURE DE SOUFRE : SCl^2 que l'on devrait nommer bichlorure = 103 ou 1086,2.

Ce composé a été indiqué par M. H. Rose à l'état de combinaison avec les chlorures métalliques, surtout avec le bichlorure d'étain. Il est composé, en volumes, de $\frac{1}{5}$ de vapeur de soufre et 4 de chlore; en poids, de :

Soufre. . .	18,41
Chlore. . .	81,59
	100,00

Il est analogue à l'acide sulfureux par sa composition.

PERCHLORURE DE SOUFRE : SCl^3 = 138,5 ou 1329,2.

On connaît ce corps à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique anhydre : il n'a jamais été isolé ; sa composition est semblable à celle de l'acide sulfurique : c'est un liquide incolore, d'une odeur particulière ; il présente la fluidité d'une huile ; sa densité est 1,818; il bout à + 145°. La densité de sa vapeur est 4,481. Il répand des fumées peu abondantes au contact de l'air : l'eau le décompose ; il se produit de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

M. H. Rose a obtenu sa combinaison avec l'acide sulfurique en distillant un mélange d'acide sulfurique de Saxe avec le chlorure de soufre SCl. Il se dégage au commencement de la réaction de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre ; puis la température de l'ébullition, étant parvenue à + 144°, reste constante. En recueillant dans un nouveau récipient les vapeurs produites, on obtient le nouveau produit, dont la composition est $SCl^3,3SO^3$.

Plusieurs chimistes, et Berzélius entre autres, ont supposé que la combinaison SO^2Cl dont nous avons parlé, et que l'on nomme *acide chlorosulfurique*, pouvait être considérée comme une autre combi-

Digitized by Google

naison de SCl^3 avec 5 SO^3. En effet, $3SO^2Cl = SCl^3, 2SO^3$: ce qui n'est pas plus absurde que de supposer, malgré l'opinion de Berzélius, que S^2O^2 peut-être considéré comme un acide sulfurique, $S\left\{\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\right.$.

Ce corps est composé, en volumes, de $\frac{1}{2}$ de vapeur de soufre et 6 de chlore, et, en poids, de :

Soufre. . . .	13,08
Chlore.	86,92
	100,00

BROMURE DE SOUFRE : S^4Br^3.

Ce corps, découvert par M. H. Rose, est un liquide brun oléagineux, d'une odeur analogue à celles des chlorures de soufre. A la température de 0°, l'eau est sans action sur lui ; mais, dès qu'il est à celle de + 10°, la décomposition s'opère avec une sorte d'explosion produisant des acides, sulfurique, sulfhydrique et bromhydrique. C'est au moyen du brôme sur la fleur de soufre lavée et séchée qu'on obtient ce corps sans importance.

IODURE DE SOUFRE.

Lorsqu'on chauffe un mélange de 4 parties d'iode en poudre et sec avec 1 partie de fleur de soufre lavée et séchée, il se produit un corps solide, cristallin, gris d'acier, ayant un éclat vif un peu métallique. Il faut chauffer doucement pour opérer cette combinaison ; car, si l'on élève la température, l'iode se volatilise et le soufre reste seul. Cependant M. H. Rose, qui a découvert ce corps, a remarqué que, pendant sa décomposition, il se sublimait des cristaux d'une composition constante. Ce corps, sans importance comme le précédent, n'a pas été plus étudié que lui.

FLUORURE DE SOUFRE.

H. Davy, en distillant du fluorure de plomb avec du soufre, obtint, d'une part, du sulfure de plomb fixe, et, de l'autre, un liquide fumant qui n'a pas été examiné.

Digitized by Google

SÉLÉNIUM : Se = 39,3 ou 495,28.

Le sélénium a été découvert en 1818 par Berzélius, dans un dépôt rouge qui s'était formé dans une chambre de plomb où l'on fabriquait l'acide sulfurique au moyen du soufre retiré des pyrites de cuivre, à Fahlun, en Suède, par le procédé que nous avons indiqué. Ce soufre, très-impur, contient du mercure, du cuivre, de l'étain, du fer, du zinc, du plomb, de l'arsenic et du *sélénium*. Il est probable qu'il y a du tellure, mais en si petite quantité, qu'il a pu échapper auxrecherches analytiques. Berzélius avait même pensé, dès le commencement de ses recherches, que c'était du tellure, et non un corps nouveau.

Le sélénium n'a pas encore été trouvé à l'état de pureté; mais il se rencontre, dans plusieurs localités, combiné à quelques métaux, en Suède, comme on vient de le voir, en Saxe, au Hartz, formant du séléniure de plomb, ou de plomb et cuivre, etc. Enfin tous les rares échantillons de tellure que l'on a examinés contiennent du sélénium, dont les propriétés avaient été attribuées à ce corps.

Le sélénium, qui a été considéré par Berzélius comme un métal, malgré sa grande ressemblance chimique avec le soufre, est un corps solide, d'un brun-rouge très-foncé, d'un éclat presque métallique à la surface; mais sa cassure, qui est conchoïde, et offre un peu la couleur du cobalt gris, a un éclat vitreux. Sa densité est 4,3; mais si, au lieu de le refroidir brusquement, on ne le laisse se solidifier que lentement, sa cassure est grenue, et sa densité peut s'élever à 4,8. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; il est même électrique par frottement dans l'air sec.

Le sélénium est peu dur; il est cassant et facile à pulvériser : mis en poudre, il est rouge; on l'obtient aussi de cette couleur par précipitation. Cette poudre rouge devient noir foncé lorsqu'on fait bouillir longtemps le liquide dans lequel on l'a précipitée.

Le sélénium fond à +250°; mais il se ramollit dès +100°, et reste mou pendant assez longtemps : comme le soufre mou, on peut alors le tirer en fils, qui sont transparents, et qui par transmission présentent une couleur rouge-hyacinthe. Si on le chauffe au rouge sombre, le sélénium entre en ébullition, et donne une vapeur jaune qui se condense en fleurs rouges.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution de sélenhydrate d'ammoniaque, il se forme à la surface du liquide une croûte mince dont la surface inférieure est tapissée de lames cris-

Digitized by Google

tallines qui semblent appartenir au système du prisme droit à base rectangulaire.

Le sélénium, chauffé au contact de l'air, ne brûle pas facilement. Cependant, si l'on en place un fragment sur un charbon incandescent, il brûle en répandant des fumées rouges, et une odeur désagréable de raifort. Quand il est en ébullition, on peut l'enflammer : il brûle alors avec une flamme d'un bleu azur. M. Sace attribue à l'acide sélénhydrique l'odeur qu'en brûlant répand le sélénium; car il ne se produit pas dans l'air ou l'oxygène secs.

Le sélénium est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les huiles fixes, mais non dans les huiles volatiles. L'acide sulfurique le dissout, si l'on ajoute de l'eau ; il se précipite sans altération : la dissolution est verte. L'acide nitrique est sans action sur le sélénium à froid ; mais à la température de l'ébullition l'acide nitrique se décompose, et il y a production d'acide sélénieux. L'eau régale produit la même oxydation, mais plus facilement.

EXTRACTION.

On retire le sélénium des séléniures métalliques que nous avons cités. Ces minerais sont pulvérisés, et traités soit par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, soit mieux encore par l'acide acétique, pour dissoudre le carbonate de chaux qui les accompagne habituellement. On lave le résidu ; on le sèche, puis on le mêle avec son poids de flux noir, qui est un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon, ou, à son défaut, de carbonate de soude sec et de noir de fumée bien mêlés. On introduit le tout dans un creuset, et l'on chauffe au rouge ; le creuset ne doit être rempli qu'à moitié, et l'on a soin de n'élever la température que graduellement, pour la porter enfin au rouge, que l'on maintient pendant une demi-heure au moins. Si la température a été assez élevée, les métaux doivent former un culot bien fondu au fond du creuset ; sinon ils sont divisés dans la masse que l'on retire du creuset que l'on est obligé de casser : on pulvérise pour traiter par l'eau bouillante, qui dissout le séléniure de potassium ou de sodium formé, et pour séparer les métaux : cette partie de l'opération doit être faite rapidement. On filtre la liqueur, qui est d'un rouge très-foncé. Au contact de l'air, le métal s'oxyde et reste en dissolution, tandis que le sélénium se dépose.

Dans cet état il contient ordinairement du soufre. M. Wœhler conseille de laver la masse grise qui s'est déposée, et de la mêler avec du nitrate et du carbonate de potasse pour chauffer au rouge

Digitized by Google

dans un creuset : il se forme ainsi du sulfate et du séléniate de potasse, que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu pour décomposer le carbonate de potasse non altéré ; puis on fait passer un courant de gaz acide sulfureux, qui se change en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'acide sélénique dont le sélénium se sépare à l'état de pureté, sous forme de flocons rouges.

Les séléniures étant fort rares, le sélénium est toujours fort cher ; on le trouve, chez les marchands de produits chimiques, sous forme de médaillons ovales portant l'empreinte de la figure de Berzélius, ou en baguettes de quatre ou cinq millimètres de diamètre. Il n'a d'usage naturellement que dans les laboratoires.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE, HSe = 40,3 ou 507,78. 1 litre pèse 4gr,424.

L'acide sélénhydrique est la seule combinaison connue jusqu'ici : c'est un gaz incolore ; son odeur ressemble beaucoup à celle de l'acide sulfhydrique; sa dentité est 3,421; il est inflammable, mais l'hydrogène brûle seul. Le sélénium se dépose en poudre rouge qui tapisse l'éprouvette. Il est non-seulement impropre à la respiration, mais encore plus vénéneux que l'acide sulfhydrique : quelque peu que l'on en respire, il détruit l'odorat pour un temps plus ou moins long : il rougit le tournesol, et précipite la plupart des dissolutions métalliques.

L'eau dissout une petite quantité de ce gaz, qui n'a pas été déterminée ; elle en prend l'odeur : cette dissolution est promptement décomposée au contact de l'air; le sélénium se dépose en poudre rouge, il y a formation d'eau.

PRÉPARATION.

On obtient l'acide sélénhydrique en traitant les séléniures de fer ou de potassium par l'acide chlorhydrique ; ou mieux le séléniure de phosphore par l'eau. Dans le premier cas, il se forme un chlorure de fer ou de potassium ; dans le second, de l'acide phosphorique, et dans les deux de l'acide sélénhydrique. Il est composé de :

Hydrogène.	2,46
Sélénium.	97,54
	100,00

Digitized by Google

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le sélénium forme trois combinaisons avec l'oxygène; un oxyde qui est peut être problématique, l'acide sélénieux et l'acide sélénique.

OXYDE DE SÉLÉNIUM.

L'oxyde de sélénium est un gaz qui se produit toutes les fois que l'on volatilise le sélénium au contact de l'air sans l'enflammer : son odeur de choux ou de raifort pourri le distingue de tous les autres corps. Il ne se combine pas avec les acides ni avec les bases; il est un peu soluble dans l'eau, qui en prend l'odeur. Cet oxyde est à peine connu : son analyse n'a pas pu être faite, car on n'est jamais certain de l'avoir pur.

ACIDE SÉLÉNIEUX, $SeO^2 = 55,3$ ou 695,28.

L'acide sélénieux est un corps solide, blanc, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; lorsqu'on le chauffe, il se volatilise sans fondre à la température de + 300°. Les vapeurs sont d'un jaune foncé tirant sur le vert, et ont une odeur piquante : en se condensant, elles donnent des cristaux qui sont de longues aiguilles tétraèdres; par dissolution on obtient de gros prismes. Il a une saveur acide très-prononcée; il rougit le tournesol; il se combine avec les bases. C'est donc un acide bien caractérisé; il est l'analogue de l'acide sulfureux.

Il serait certainement réduit par l'hydrogène et le carbone, car par l'acide sulfureux il se forme de l'acide sulfurique, et le sélénium est mis en liberté. C'est par cette réaction que le dépôt rouge des chambres de plomb de Fahlun, dans lequel Berzélius l'a découvert, s'était produit : $2SO^2 + SeO^2 = 2SO^3 + S$. L'acide chlorhydrique le décompose, l'acide sulfhydrique aussi; mais, dans ce cas, il se produit de l'eau et du sulfure de sélénium.

PRÉPARATION.

On peut obtenir directement l'acide sélénieux; il faut pour cela chauffer le sélénium au point de le faire bouillir, et faire passer un courant de gaz oxygène : cet acide se forme alors, se volatilise, et les vapeurs refroidies cristallisent. Il est plus commode et plus sûr de

Digitized by Google

traiter à chaud le sélénium par l'acide nitrique ou l'eau régale; par le refroidissement de la liqueur, l'acide sélénieux cristallise en prismes qui ressemblent au nitrate de potasse.

L'acide sélénieux est composé en poids de :

Sélénium....	71,24
Oxygène....	28,76
	100,00

Il est sans usage.

ACIDE SÉLÉNIQUE, SeO^3 — 63,3 ou 795,28.

L'acide sélénique n'a pas encore été obtenu sans eau; il forme avec elle un monohydrate dont la formule est SeO^3,HO. C'est un liquide incolore, dont la densité est 2,61. Lorsqu'on le chauffe pour lui faire perdre son eau, il se décompose à + 290° en acide sélénieux et oxygène; l'acide sulfurique hydraté, avec lequel il a la plus grande analogie, se comporte de même, mais à la température rouge. Il a des affinités aussi énergiques que celle de l'acide sulfurique; il absorbe l'eau avec la même facilité; quand on mêle les deux liquides, il y a autant de chaleur produite. L'acide sulfurique, qui enlève la baryte à toutes ses combinaisons, est sans action sur le séléniate de cette base. Il est isomorphe avec l'acide sulfurique.

L'acide sélénique est décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant : il en résulte de l'acide sélénieux, de l'eau et du chlore, $SeO^3 + HCl = SeO^2 + HO + Cl$. Aussi ce mélange peut-il dissoudre l'or. Cependant le platine ne s'y dissout pas. Les acides sulfureux et sulfhydrique, qui décomposent facilement l'acide sélénieux, sont sans action sur l'acide sélénique. Il a été découvert par MM. Mitscherlich et Nitzsch.

PRÉPARATION.

Pour obtenir l'acide sélénique, on fond le sélénium ou un séléniure métallique avec du nitrate de potasse : il faut que le sélénium ou sa combinaison soient bien exempts de soufre. On produit ainsi du séléniate de potasse soluble dans l'eau; on traite la dissolution filtrée, si l'on a employé un séléniure métallique, par le nitrate de plomb; il se forme du séléniate de plomb insoluble, qu'on lave par décantation et que l'on traite par l'acide sulfhydrique; il se forme du sulfure de plomb insoluble : on fait bouillir, pour chasser l'excès

Digitized by Google

de cet acide, et l'on filtre la liqueur; on n'a plus qu'à l'évaporer convenablement pour avoir le monohydrate.

L'acide sélénique anhydre est composé en poids de :

Sélénium....	62,28
Oxygène....	37,72
	100,00

Le monohydrate contient 15,75 pour 100 d'eau.

COMBINAISON DU SÉLÉNIUM AVEC LE FLUOR, $SeFl^2$.

Le fluorure de sélénium est un corps solide, incolore, cristallisable, volatil, découvert par M. Knox en faisant passer du sélénium en vapeur sur du fluorure de plomb chauffé au rouge naissant. Ce corps se décompose au contact de l'eau. Il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'acide sélénieux.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE CHLORE.

Le sélénium forme deux combinaisons avec le chlore; elles sont analogues à deux des combinaisons semblables du soufre.

PROTOCHLORURE DE SÉLÉNIUM, Se^2Cl.

Ce chlorure est un liquide jaune foncé, un peu brunâtre, oléagineux, volatil, plus pesant que l'eau : quand on en fait tomber dans ce liquide, il se recouvre d'efflorescences, et se décompose lentement en produisant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sélénieux et du sélénium. Ce corps se produit en faisant agir directement le chlore sec sur le sélénium en excès.

BICHLORURE DE SÉLÉNIUM, $SeCl^2$.

Ce chlorure, analogue par sa composition au fluorure dont nous avons parlé, est comme lui solide, incolore, très-volatil; ses vapeurs, qui sont jaunes, cristallisent en se condensant sous forme de prismes aciculaires : l'eau le décompose comme le fluorure. On l'obtient au moyen d'un courant de chlore sec en excès sur le sélénium.

Digitized by Google

BROMURE DE SÉLÉNIUM, $SeBr^2$.

Le brôme se combine avec le sélénium; il est probable que sa composition est $SeBr^2$. Pendant la combinaison il y a un grand dégagement de chaleur ; il reste après la réaction un corps solide jaune-orangé brunâtre; le brome excédant le volatilise, Si l'on chauffe un peu fortement ce bromure, il se décompose en partie.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE.

Le soufre et le sélénium peuvent facilement se combiner en deux proportions définies : SeS^2, et SeS^3. On les obtient en fondant ensemble les deux corps mélangés dans ces proportions. Lorsque le soufre contient une petite quantité de sélénium, et réciproquement, les couleurs des deux corps sont également modifiées. Dans ce cas, il est facile de reconnaître lorsque le soufre contient des traces de sélénium, à l'odeur de raifort pourri qui se fait sentir quand on en brûle une petite quantité; mais cette odeur ne se fait percevoir que quand la majeure partie du soufre est brûlée.

On trouve quelquefois dans les terrains volcaniques du soufre natif contenant du sélénium, mais en petite quantité.

L'eau régale attaque ces combinaisons en brûlant seulement le sélénium, qui se transforme en acide sélénieux. C'est le contraire qui a lieu si l'on brûle le mélange au contact de l'air. Le soufre brûle en donnant de l'acide sulfureux, et le sélénium reste.

TELLURE, Te = 64, ou 801,76.

Le tellure a été découvert en 1782 par Müller de Reichenstein, et fut étudié ensuite par Klaproth.

Ce corps était jadis rangé parmi les métaux, auxquels il ressemble par ses propriétés physiques; mais ses analogies chimiques avec le soufre et le sélénium le firent classer dans cette famille par M. Despretz le premier, dans son *Traité de chimie* publié en 1829, et longemps avant cette impression dans son cours au lycée Napoléon : cette classification par familles a été adoptée pour les corps non métalliques, même par les chimistes qui l'avaient critiquée.

Le tellure est un corps solide, presque aussi blanc que l'argent, ayant un éclat métallique très-prononcé, cristallisable, cassant; sa densité est 6,2; il fond au rouge sombre, se volatilise au rouge-cerise

Digitized by Google

vif et peut distiller. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue.

Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique qu'il colore en rouge, l'acide nitrique, même bouillant, est sans action sur lui. Les dissolutions alcalines, au contraire, s'y combinent comme au soufre et au sélénium; et lorsqu'on le fond avec les alcalis au moyen d'une forte chaleur rouge, il s'y combine de la même façon en produisant un tellurure et un tellurite. Si l'on ajoute du charbon au mélange, il ne se forme que du tellurure qui est soluble dans l'eau comme les sulfures et les séléniures alcalins.

PRÉPARATION.

L'extraction de ce corps est fondée sur cette dernière réaction. On traite de cette manière les minerais tellurés bien rares que l'on trouve dans quelques localités, en Transylvanie et en Hongrie : ce sont des combinaisons de tellure avec de l'or et de l'argent; ou du cuivre et du plomb, ou enfin dans la seconde localité avec du bismuth.

On pile ce dernier minerai, les autres sont trop chers. On sépare la gangue facilement au moyen d'un lavage à l'auget. Le minerai ainsi purifié, puis séché, est mêlé avec du flux noir ou un mélange de carbonate de soude sec et de charbon en poids égal au sien. On chauffe au rouge blanc pendant une heure; on traite la masse refroidie et pulvérisée par l'eau qui dissout le tellurure alcalin; on filtre pour séparer le bismuth et l'excès de charbon. La liqueur filtrée, qui est fortement colorée en rouge, est ensuite exposée à l'air; le métal alcalin s'oxyde et reste en dissolution. Le tellure se sépare en poudre gris brun qui se dépose : on décante la liqueur; on lave à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée au moyen de l'acide nitrique, puis à l'eau pure : on dessèche cette poudre; on la fond, et pour avoir le tellure plus certainement pur, on le distille dans un tube de porcelaine courbé à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE TELLURHYDRIQUE : HTe = 72,5 ou 814,26. 1 litre pèse 6 gr, 621.

L'acide tellurhydrique est un gaz incolore dont l'odeur ressemble à celle des acides sulfhydrique et sélénhydrique : on pourrait les

Digitized by Google

confondre ensemble; sa densité est 5,12. Il est probablement plus facile à liquéfier que ses analogues; comme eux, il rougit faiblement la teinture de tournesol. Il se dissout dans l'eau, à laquelle il communique ses propriétés; cette dissolution, exposée à l'air, se décompose rapidement : il se forme de l'eau, et le tellure se dépose en poudre brunâtre, ce qui le distingue facilement de l'acide sulfhydrique, qui dans cette réaction donne un dépôt à peine jaunâtre, et de l'acide sélénhydrique qui en produit un rouge. Il est inflammable, mais l'hydrogène brûle seul; le tellure se dépose sur les parois de l'éprouvette : il est vénéneux comme les deux autres hydracides de cette famille.

Le chlore le décompose comme les acides sulfhydrique et sélénhydrique; il se forme de l'acide chlorhydrique, et le tellure est mis en liberté.

PRÉPARATION.

On obtient ce gaz en traitant le tellurure de potassium par l'eau et l'acide sulfurique.

Il est composé, en poids, de :

Hydrogène.	1,53
Tellure.	98,47
	100,00

Quant à la composition en volumes, on la suppose 1 de vapeur de tellure et 2 d'hydrogène; mais, comme on ne connaît pas la densité de la vapeur de ce corps, il est très-possible que l'on soit loin de la vérité. On avait supposé que l'acide sulfhydrique avait cette composition en volumes; ce n'est que depuis que M. Dumas a déterminé exactement la véritable densité de la vapeur du soufre que l'on a pu se convaincre que sa combinaison avec l'hydrogène ne contenait que $\frac{1}{3}$ de volume de cette vapeur, au lieu de 1 volume, comme on l'avait cru : il est donc très-possible qu'il y ait ici quelque chose de semblable.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE.

Le tellure forme deux combinaisons avec l'oxygène, lesquelles toutes deux sont des acides : il n'en produit pas qui jouent le rôle de base que présentent la plupart des combinaisons oxygénées des métaux proprement dits.

Digitized by Google

ACIDE TELLUREUX. TeO^2=80,5 ou 1001,76.

L'acide tellureux est solide, blanc, cristallisable : il fond à la température rouge en un liquide très-fluide, quelquefois coloré en jaune, peut-être par des matières organiques qui s'y trouvent accidentellement ; en élevant la température au rouge-rose, il se volatilise, et les vapeurs, en se condensant, produisent une poudre blanchâtre. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement dans le creuset, on aperçoit facilement que la masse est composée de gros cristaux entremêlées, dont on n'a pu déterminer la forme. Il est à peine soluble dans l'eau quand il est anhydre ; mais il donne un hydrate qui est plus soluble et qui rougit le papier de tournesol : sa saveur, peu sensible au premier abord, a de l'analogie avec celle des sels d'argent.

L'acide tellureux est peu soluble dans les acides : sa dissolution est détruite par l'eau ; les bases alcalines le dissolvent instantanément en s'y combinant : il se forme des tellurites. Lorsque l'acide tellureux est hydraté, l'acide nitrique et quelques autres le dissolvent en assez grande quantité. Les carbonates alcalins, qui n'ont que peu d'action sur l'acide anhydre, le dissolvent, au contraire, facilement quand il est hydraté ; l'ammoniaque de même.

L'acide tellureux est facilement réduit par le charbon, à la température rouge ; l'hydrogène se comporte de même ; il est composé de :

Tellure. . .	80,04
Oxygène. . .	19,96
	100,00.

PRÉPARATION.

On obtient l'acide tellureux anhydre en chauffant au rouge le tellure au contact de l'air, et en traitant ce corps par l'acide nitrique ; on facilite la réaction par la chaleur. L'acide tellureux dissous se sépare en grains cristallisés par le refroidissement.

L'acide hydraté se prépare en traitant le chlorure de tellure par l'eau, il se forme de l'acide tellureux et de l'acide chlorhydrique. L'acide tellureux se précipite à l'état d'hydrate d'un aspect un peu terreux. On peut encore l'obtenir en traitant un tellurite alcalin, dissous dans l'eau, par un léger excès d'acide nitrique : on l'obtient ainsi sous forme d'un précipité blanc volumineux, qui doit être lavé avec de l'eau à 0°. Cet acide, analogue, par sa composition,

Digitized by Google

de l'acide sulfureux, est, comme lui, la plus stable des combinaisons oxygénées du tellure.

ACIDE TELLURIQUE, TeO^3=88,5 ou 1101,76.

L'acide tellurique est un corps solide, cristallisant en gros prismes à six pans, qui contiennent 3 équivalents d'eau, qu'on peut leur faire perdre complétement en les exposant à une température de + 110°. Les cristaux, qui étaient incolores, prennent une teinte jaune, c'est l'acide tellurique anhydre : en élevant davantage la température, il se décompose en acide tellureux et oxygène.

L'acide hydraté est soluble dans l'eau, il a une saveur métallique très-prononcée, et rougit faiblement la teinture de tournesol.

L'acide anhydre est tout à fait insoluble dans l'eau et les acides, même bouillants.

L'acide sulfhydrique le décompose; il se forme de l'eau et un sulfure de tellure correspondant à l'acide tellurique, qui se dépose en couche d'un aspect presque métallique sur les parois des vases : $TeO^3 + 3\,H\,S = Te\,S^3 + 3\,HO$.

L'acide tellurique correspond entièrement à l'acide sulfurique; mais il est beaucoup moins énergique que lui ; il forme avec les bases des tellurates isomorphes avec les sulfates, mais peu stables. car par l'action de la chaleur il sont changés en tellurites; un tiers de l'oxygène de l'acide se dégage.

On ne peut obtenir cet acide que par l'intervention du chlore sur la dissolution d'un tellurite alcalin. La dissolution de tellurate de potasse ou de soude obtenue est traitée par le chlorure de barium ; le tellurate de baryte lavé est décomposé par l'acide sulfurique jusqu'à saturation exacte; on filtre et évapore, en ménageant la chaleur pour faire cristalliser l'acide.

L'acide tellurique est composé, en poids, de :

Tellure.	72,71
Oxygène. . . .	27,29
	100,00

PROTOCHLORURE DE TELLURE, TeCl = 100 ou 1244,96.

Le chlorure de tellure est un corps solide, noir; pulverisé, il prend une teinte jaune-verdâtre ; il est fusible. Si l'on élève un peu

Digitized by Google

plus la température, il produit des vapeurs jaunes en se volatilisant : il est hygrométrique, mais non soluble : l'eau le décompose en donnant du tellure, de l'acide tellureux et de l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer, on traite le bichlorure par du tellure, et l'on distille.

BICHLORURE DE TELLURE, $TCl^2 = 135,5$ ou 1688,16.

Le bichlorure de tellure est un corps solide, blanc, facilement fusible, et alors il devient jaune ; l'intensité de sa couleur augmente avec la température, et enfin il se réduit en vapeur et distille.

Le bichlorure de tellure est excessivement hygrométrique ; mais l'eau le décompose en produisant de l'acide tellureux, et de l'acide chlorhydrique sans dépôt de tellure.

On obtient le bichlorure en traitant le tellure par un courant de chlore, à une température peu élevée : la réaction est très-vive, il y a production de chaleur et de lumière ; on continue le courant de chlore jusqu'à ce que la masse soit d'un blanc parfait. Il se combine, ainsi que le précédent, avec les chlorures métalliques.

Le brome et l'iode forment des combinaisons analogues et qui se comportent de même que les chlorures, mais susceptibles de cristalliser, tandis que les chlorures sont amorphes. Le fluor produit un composé ressemblant au bichlorure.

Le soufre et le sélénium se combinent facilement avec le tellure : ces trois corps se trouvent souvent réunis, du moins deux ensemble. Ainsi on ne trouve pas de sélénium sans soufre, ni de tellure sans sélénium. C'est pourquoi, avant la découverte de ce dernier corps, on attribuait l'odeur de raifort pourri au tellure.

CARBONE, $C = 6$ ou 75.

Le carbone est, après l'oxygène, le corps non métallique le plus important par ses nombreux usages : c'est peut-être, de tous les corps connus, celui dont les propriétés physiques se modifient le plus selon les circonstances de sa production ou des températures plus ou moins élevées auxquelles il a été exposé.

Selon les circonstances, il peut être très-mauvais ou très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il peut être incolore ou gris, avec un aspect métallique ou noir et dépourvu d'éclat ; facile-

Digitized by Google

ment combustible ou très-difficile à brûler, sa capacité pour la chaleur est aussi différente. Sa densité et sa dureté apparentes varient aussi.

Le carbone, connu de toute antiquité, se trouve dans la nature sous trois états parfaitement distincts : 1° à l'état de pureté et cristalisé, il constitue le diamant, qui est souvent incolore et toujours plus ou moins transparent, et le graphite, qui n'est pas toujours cristallisé, n'est jamais transparent, et, sous le nom de plombagine est employé à la fabrication de crayons; 2° à l'état de charbon combustible, non cristallisé, quoiqu'il en présente quelquefois l'apparence, sous les noms d'anthracite, de houille, de lignite: dans cet état il n'est jamais pur, mais libre cependant; les corps étrangers que l'on y trouve ne sont qu'à l'état de mélange; 3° à l'état de combinaison dans des minerais; 4° enfin dans tous les composés organiques, sans exception; ce qui faisait dire à Laurent que la chimie organique était la chimie du carbone.

Le carbone pur est un corps solide, inodore, insipide, insoluble, fixe et infusible aux plus hautes températures que l'on peut produire dans les forges; mais, soumis à l'action d'une pile de six cents éléments, il a été par M. Despretz, sinon fondu comme du verre, au moins comme une scorie, puis volatilisé de la manière la plus évidente, ainsi que le fait a été constaté en plein amphithéâtre à la leçon de M. Dumas, à la Faculté des sciences. Le ballon dans lequel se fait l'expérience se remplit tout d'un coup d'une vapeur épaisse qui se condense en une poudre noire; ce n'est certainement pas un effet de transport de molécules, comme ce qui se voit au miscroscope, par l'emploi d'un plus petit nombre de couples.

Le carbone se combine directement à l'oxygène en produisant de l'oxyde de carbone, si ce dernier est un excès; de l'acide carbonique, si c'est, au contraire l'oxygène qui domine. Jamais l'hydrogène ne se combine directement avec le carbone, quoique ces deux corps puissent former ensemble un nombre presqu'infini de combinaisons. Le nitrogène, le fluor, le chlore, le brome et l'iode ne peuvent pas se combiner directement avec lui. Le soufre, au contraire, se combine facilement avec le carbone à une haute température, en produisant un corps analogue à l'acide carbonique. Il est probable que les élénium et le tellure se comporterait comme le soufre, mais, l'expérience n'a pas été essayée jusqu'ici.

Nous étudierons maintenant le carbone successivement à l'état de diamant, de graphite, de charbon combustible d'origine minérale ou organique.

Digitized by Google

DIAMANT.

Le diamant se trouve dans la nature à l'état cristallin et cristallisé régulièrement; sa forme dominante est l'octaèdre, mais on le trouve en cube, en dodécaèdre rhomboïdal. Les faces se multiplient quelquefois jusqu'à 48 : toutes dérivent du premier système; les faces sont souvent convexes, et les cristaux prennent un aspect sphéroïdal. Ces cristaux présentent des indices de clivage qui facilitent beaucoup sa taille, laquelle était inconnue avant cette découverte, faite en 476 par Louis de Berquem. C'est seulement depuis qu'on a pu parvenir à les tailler qu'on a pu connaître l'éclat de ce corps dans toute sa beauté; car généralement les cristaux sont recouverts d'une croûte presque opaque qu'il faut enlever pour juger de leur transparence et de leur éclat. Le diamant n'est pas toujours incolore; on en rencontre qui sont jaunes, plus ou moins foncés, verts, roses, brun clair, brun foncé, presque noirs. La densité du diamant varie de 3,52, à 3,55.

Le diamant est le plus dur de tous les corps; on ne peut le polir qu'au moyen de la poudre que l'on prépare en pilant dans des mortiers d'acier des diamants d'une espèce particulière, que l'on prétend ne pouvoir tailler par aucun procédé parce qu'ils ne présentent pas d'indice de clivage; ils sont en général sphéroïdaux : dans le commerce, on les distingue par le nom de *diamants de nature*. Il se peut que, faute de clivage, la taille devienne trop chère, mais il n'est pas possible qu'on ne puisse les polir avec leur propre poussière. La poudre de diamant est toujours grisâtre, même après avoir été traitée par l'acide chlorhydrique, pour dissoudre les parcelles d'acier qui s'y mêlent pendant l'opération. Au Brésil, on vérifie les diamants en les plaçant sur un tas d'acier; puis, frappant dessus avec un marteau, le diamant doit y pénétrer.

La nature du diamant n'est connue que depuis peu de temps. Ce corps ayant un pouvoir réfringent très-considérable, Newton avait pensé qu'il devait contenir un corps très-combustible. Les académiciens de Florence reconnurent en 1694 qu'en chauffant un diamant au foyer d'un miroir concave, il disparaissait en brûlant. Macquer, en 1771, trouva que le diamant chauffé à l'abri du contact de l'air, à une température de forge, ne variait pas de poids; mais qu'au contact de l'air, sa combustion produisait une petite flamme. Guiton de Morveau et Lavoisier prouvèrent qu'il en résultait de l'acide carbonique. H. Davy, reprenant leurs expériences, en vérifia l'exactitude,

Digitized by Google

et constata de plus que produisant, à poids égal, la même, quantité d'acide carbonique que le charbon parfaitement pur obtenu par la décomposition d'huiles essentielles, c'était du carbone pur cristallisé. En opérant la combustion du diamant, on a quelquefois trouvé un résidu ressemblant à un tissu cellulaire, et composé d'acide silicique; mais, ce résidu ne se présentant pas dans tous les cas, on ne peut le regarder comme essentiel, mais seulement accidentel.

M. Jacquelain, ayant soumis un diamant à l'action de la chaleur produite par une forte pile, le vit se ramollir, se tuméfier, puis se séparer en plusieurs fragments, perdre sa transparence et devenir semblable au coke. La densité avait en outre beaucoup diminué; elle était réduite à 2,676.

C'est la pierre précieuse dont le prix est le plus élevé. Cette valeur varie pour un même poids selon la pureté de la transparence, que l'on nomme *l'eau* d'un diamant, et selon celle de sa couleur. Le poids des diamants et des pierres précieuses s'estime en carats; le poids du carat = $0^{r},212$.

Le diamant est employé pour couper le verre; quand il n'est pas taillé, les angles des cristaux naturels présentent trois arêtes curvilignes : cette observation est due à Wollaston. Lorsque le diamant est taillé, les arêtes étant droites, le verre est seulement gravé, mais non coupé. Toutes les pierres dures peuvent, comme le diamant, couper et graver le verre, selon la manière dont elles ont été taillées; mais, comme elles ne présentent pas une aussi grande dureté, elles sont promptement émoussées. On l'emploie aussi pour faire les pivots des chronomètres et des montres de prix, qui sont alors inaltérables; souvent on y substitue des pivots en rubis.

Le diamant a été trouvé dans plusieurs localités : aux Indes, dans les royaumes de Golconde, de Visapour; à Bornéo, au Brésil, et depuis un certain temps dans les monts Ourals. On le trouve dans des terrains arénacés souvent ferrugineux appartenant à des alluvions anciennes; il s'y trouve mêlé à des minéraux provenant de la désagrégation des roches qui sont regardées comme primitives ou de transition. Ces minéraux sont le corindon, le rubis, le zircon, la topaze, l'émeraude, l'or, le platine, le fer chromé, le fer titané, etc. Faisait-il partie des mêmes roches? On ne peut pas cependant lui attribuer une origine ignée : d'après ce que l'on a vu de l'action d'une très-haute température sur ce corps, il ne doit donc pas probablement avoir fait partie de roches primitives. La roche dans laquelle on le trouve au Brésil, et que l'on nomme *itacolumite*, est

Digitized by Google

composée de quartz blanc et presque noir. On ne sait rien de positif ni même de probable sur son mode de formation ; on sait bien comment il n'a pas pu se produire, mais non comment il s'est formé. On a supposé qu'il était le résultat d'une réaction chimique sur les composés organiques antédiluviens. Jusqu'ici on n'a pu le produire artificiellement d'une manière évidente pour tout le monde ; cependant les expériences de M. Despretz semblent démontrer d'une manière certaine qu'on y parviendra par les réactions sur les composés du carbone.

GRAPHITE, PLOMBAGINE, OU MINE DE PLOMB.

Le graphite se trouve dans la nature, quelquefois, mais rarement, en cristaux qui sont des tables hexagonales. Ordinairement il se trouve en masses gris de plomb plus ou moins foncé, d'un éclat métallique très-vif, tachant le papier et la porcelaine en gris, ce qui le fait employer à la confection des crayons dits de mine de plomb. La trace que laisse ce corps est due à ce qu'il se sépare facilement par le frottement en petites paillettes qui adhèrent aux corps sur lesquels on le frotte. On s'en sert aussi pour frotter les pièces de fonte, les moules de médailles en soufre, afin de leur donner une apparence bronzée : sa densité est 2,5.

Lorsqu'on chauffe le graphite au contact de l'oxygène, il brûle, mais moins facilement que le diamant.

Le graphite est du carbone pur. La première analyse de ce corps, qui fut faite par *Monge* et *Vandermonde*, leur ayant donné pour résultat 95 de carbone et 5 de fer pour 100, ils en avaient conclu que c'était un carbure de fer : mais les recherches ultérieures ont démontré que les corps étrangers que l'on y trouvait, et dont la proportion variait, était accidentelle, et qu'on devait considérer ce corps comme du carbone pur.

On forme artificiellement du graphite toutes les fois que l'on veut produire la lumière électrique dans le vide, au moyen d'une pile puissante dont les pôles sont des crayons de charbon qui ordinairement provient des cornues à gaz : les extrémités des crayons sont toujours transformées en graphite ayant toutes les propriétés de celui que l'on trouve dans la nature. Le graphite naturel a donc été formé probablement dans des circonstances géologiques dont la température était très-élevée. Aussi le trouve-t-on dans les terrains primitifs, c'est-à-dire dans des roches ignées, le granit, le gneiss, les schistes micacés et argileux, le calcaire saccaroïde. On

Digitized by Google

le trouve aussi dans les terrains de transition les plus anciens, qui ont beaucoup de rapport avec les terrains primitifs, puisqu'on y trouve aussi ces granits, etc.

Nous avons cité ses usages, et nous n'avons pas considéré ce corps comme bon à être employé comme combustible, d'abord parce qu'il est trop rare et trop peu abondant, mais encore parce qu'ainsi que nous l'avons fait observer, la combustion est très-difficile. Mais cette presque incombustibilité et son infusibilité le rendent propre à la fabrication d'excellents creusets, par un mélange de 1 partie d'argile réfractaire avec 3 ou 4 parties de plombagine. C'est ce mélange qui sert à la fabrication des creusets d'Ips et de Passaw, en Bavière. L'usage le plus important est la fabrication des crayons, qui serait facile si tout le graphite était de la même qualité que celui de Borowdale en Angleterre, qui est d'une beauté, et d'une pureté très-grandes; mais habituellement le graphite que l'on rencontre est au contraire plus ou moins mêlé avec des corps étrangers qui lui ôtent la solidité que présente celui d'Angleterre, lequel souvent peut être taillé convenablement et employé tel qu'il sort de la mine. Celui dont on se sert vient de Passaw : pour le purifier, on le broie sous l'eau, où on le laisse déposer pendant un certain temps; puis on fait écouler l'eau, qui ne retient en suspension que les parties les plus pures et les plus fines, qu'on laisse déposer à leur tour. On broie de nouveau le dépôt; puis on le délaye dans l'eau, et l'on décante de même, répétant cette opération tant qu'il y a du graphite à retirer.

On prépare, d'un autre côté, de l'argile par le même moyen pour l'avoir très-fine et purgée entièrement du sable siliceux, et des pyrites qui s'y trouvent souvent. Les deux matières séchées sont mêlées en proportions variables selon l'espèce de crayon que l'on veut obtenir : ces proportions sont entre 2 ou 3 de graphite contre 1 d'argile. Le mélange, humecté convenablement, se broie à la molette ou sous des meules ou entre des cylindres; et lorsqu'il est parfaitement opéré, on le comprime en plaques sous une presse hydraulique : ces plaques ont l'épaisseur que doivent avoir les crayons; puis on les scie en baguettes d'égale épaisseur en tous sens, on les dessèche au four, puis on les calcine dans des creusets lutés hermétiquement; on les chauffe d'autant plus qu'on veut avoir des crayons plus durs, et pour ceux-ci l'on choisit ceux dans lesquels la proportion d'argile est plus forte. La mine de plomb ainsi préparée est introduite dans des cylindres de bois composés de deux parties, dans l'une desquels on a pratiqué une rainure qui a exactement la capa-

Digitized by Google

cité nécessaire pour contenir les baguettes de mine de plomb. Lorsqu'on a introduit cette dernière, on applique l'autre partie du cylindre de bois enduit de colle forte; ces cylindres de bois se font à la mécanique. Cette industrie a été établie en France en 1795 par Conté, qui présenta les premiers essais à Monge : celui-ci lui donna les encouragements qu'elle méritait à un haut degré. Avant cette époque, la France était tributaire de l'Angleterre et de l'Allemagne pour cette espèce de crayons.

Il se produit souvent, dans les hauts fourneaux qui servent à la fabrication de la fonte, une matière se séparant de la fonte qui est refroidie lentement. Cette matière écailleuse, éclatante, a été considérée comme identiquement pareille au graphite naturel; mais elle n'est pas tachante comme le graphite, quoique se séparant en petites lamelles qui s'attachent aux doigts; elle peut bien avoir la même composition, mais elle en diffère cependant au moins par les propriétés physiques. Cette matière ne semble pas grasse au toucher, elle est plutôt un peu rude; c'est au moins le caractère que présente un magnifique échantillon qui nous a été donné dans une des principales usines de Belgique. Enfin on se sert du graphite pour rendre conductrices les surfaces des moules en cire ou en acide stéarique qui servent dans la galvanoplastie.

CHARBON DES CORNUES A GAZ.

Les cornues dans lesquelles on soumet la houille à une température élevée ne tardent pas à être recouvertes intérieurement, à leur partie supérieure, par une couche de charbon dont l'épaisseur augmente avec le temps; cette couche finit par avoir une épaisseur de deux à trois centimètres, et elle diminue d'autant la capacité des cornues. Ce charbon provient de la décomposition que subissent les carbures d'hydrogène, exposés à une température élevée, l'opération se faisant à une très-forte chaleur rouge, et, pour ainsi dire, sans interruption, tant que les cornues résistent.

Ce charbon, qui est d'un gris quelquefois un peu foncé, est d'une ténacité et d'une dureté considérables : il est très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est ce charbon dont on se sert pour certaines piles du même genre que celles de Bunzen : mis en poudre, il paraît onctueux, étant bon conducteur de l'électricité : nous nous en sommes servi avec plus d'avantage que du graphite pour recouvrir des moules d'acide stéarique pour la galvanoplastie. Ce charbon brûle presque aussi difficilement que le graphite ; nous l'avons

Digitized by Google

employé pour faire des creusets, en le mêlant avec deux parties d'argile d'Abondant, près Dreux, contre une de ce charbon en volumes. Nous y avons fondu le fer et le palladium, sans qu'ils eussent souffert de la violente action de la chaleur : ils ne présentaient pas, après l'opération, la plus petite apparence de ramollissement ni aucune fissure, accident assez fréquent dans les creusets de plombagine.

Ce charbon pourrait être employé avec un grand avantage pour donner le dernier poli, en l'employant en poudre obtenue par lavage; taillé convenablement, il donnerait de bonne pierres à aiguiser.

Ce charbon, qu'on aurait pu croire d'une grande pureté, est cependant toujours mêlé avec des matières provenant des cornues, et certainement par une sorte de cémentation. Les cornues sont ou en fonte ou en argile. Le charbon qui provient des cornues en fonte contient toujours une quantité notable de fer. Aussi, quand on brûle ce charbon dans un incinérateur en platine, dans un moufle, laisse-t-il une assez grande proportion d'oxyde de fer. L'affinité de ces deux corps l'un pour l'autre détermine une sorte de cémentation au moyen de laquelle la fonte abandonne une portion de son fer au carbone qui se dépose; il serait intéressant de rechercher si la fonte de la cornue, subissant une cémentation inverse, ne prend pas, en échange du fer qu'elle cède, une quantité de carbone correspondante. On aurait pu penser que le fer contenu dans ce charbon peut provenir des pyrites qui accompagnent toujours la houille; mais on verra, par les résultats que nous allons citer, que cette dernière hypotèse n'est pas probable.

Nous avions espéré trouver dans le charbon des cornues à gaz en terre du charbon d'une grande pureté, nous en avons choisi de beaux fragments que nous avons soumis à l'incinération pour nous en assurer. Un premier essai nous ayant donné un résidu pesant 80 centigrammes pour un gramme de ce charbon, nous pouvions craindre qu'en prenant l'échantillon, malgré l'attention que l'on avait apportée, il n'y eût quelque fragment de la cornue mêlé au charbon expérimenté : l'expérience fut donc recommencée, et l'on choisit dans un gros fragment un éclat pris à deux centimètres de la partie en contact avec la cornue : le résultat fut sensiblement le même, car 1 gramme de ce charbon donna 807 milligrammes de cendres blanches, composées exclusivement de silice et d'alumine. L'argile s'est donc cémentée dans la masse de charbon déposé; mais sous quelle forme? était-ce à l'état de silice et d'alumine, ou de si-

Digitized by Google

licium et d'aluminium ? M. Dumas nous conseillait de le rechercher : nos occupations ne nous le permirent pas dans ce moment, et, depuis, nous n'avons pas encore pu faire cette recherche, qui cependant serait assez intéressante. Sous quelque forme que la matière se mêle au charbon, le fait n'en est pas moins curieux et digne d'intérêt.

Ce charbon présentant, sous certains rapports, de l'analogie avec le graphite, nous avons cru devoir le placer comme intermédiaire entre ce corps et l'anthracite, quoiqu'il ne fût pas un produit naturel. C'est de ce charbon que l'on se sert pour terminer les conducteurs des piles lorsqu'on veut produire la lumière électrique ou de puissants effets calorifiques, et comme l'un des éléments des piles de Bunzen.

ANTHRACITE.

L'anthracite est une variété des charbons naturels qui sert d'intermédiaire entre la houille et le graphite; elle est plutôt noire que grise, son éclat est souvent très-vif : sa densité varie beaucoup ; ce qui tient principalement à ses divers degrés de pureté, qui varient beaucoup dans les différentes couches d'une même localité, et que nous exposerons plus loin. L'état physique sous lequel elle se présente influe aussi sur la densité. Souvent l'anthracite est schisteuse : ses feuillets sont alors ordinairement contournés ; quelquefois elle est terreuse; enfin elle se trouve en masses ayant beaucoup de ressemblance avec la houille, avec un éclat très-vif; mais la disposition schisteuse est toujours plus sensible que dans la houille.

Cette disposition schisteuse nuit beaucoup à son emploi comme combustible. L'eau interposée entre les feuillets la fait décrépiter fortement, et la réduit en fragments de si petite dimension, que le passage de l'air n'est plus assez libre et que la combustion s'arrête. Ce combustible ne peut brûler que dans les foyers dont la température est très-élevée; il brûle sans flamme par lui-même ; mais on peut lui en faire produire par une disposition ingénieuse qui a été adoptée dans quelques usines à cuivre du pays de Galles, dont nous aurons à parler, et où ce combustible est très-abondant.

L'anthracite ne décrépitant que par la transformation subite de l'eau interposée en vapeurs, on a réussi aux États-Unis, où l'on trouve d'excellentes variétés de ce combustible, à l'employer dans les hauts fourneaux en la soumettant à une température lentement et graduellement élevée pour la dessécher avant de la mettre dans le fourneau.

Digitized by Google

La France possède de nombreuses et abondantes mines d'anthracite; celles des départements de la Mayenne, de la Sarthe et de l'Isère sont les plus importantes. Le département de la Mayenne en consomme une quantité énorme pour la fabrication de la chaux, que l'on y fait dans des fours d'environ 20 mètres de haut; chaux qui est presque entièrement employée pour les amendements.

L'anthracite ne donne pas de coke lorsqu'on la chauffe à une haute température en vase clos, et ne donne que des traces d'eau ammoniacale sans aucuns produits pyrogénés; on peut ainsi facilement la distinguer des autres combustibles minéraux en opérant dans un tube de verre fermé par une de ses extrémités et courbé en S pour recueillir les produits de la distillation; l'eau condensée n'est pas colorée.

Lorsqu'on fait l'analyse des anthracites comme celle des matières organiques, on y trouve toujours, même après dessiccation, et en moyenne, 2,84 d'hydrogène et 3,0 de nitrogène pour 100 en poids. Les variétés les plus pures qui ont été examinées viennent du département de la Mayenne; mais elles présentent de grandes différences sous ce point de vue. Nous avons été chargé d'examiner de nombreux échantillons de ce pays : nous donnons les résultats les plus tranchés, pour que l'on puisse juger de ces différences. Ces travaux nous ont conduit à chercher et à trouver le moyen de fabriquer du coke avec ce combustible.

COMPOSITION DE DIVERS ANTHRACITES DE LA MAYENNE.

	Petite Lande.	Marganière.	Basouge.	Laisserie.
Carbone.....	92,8	89,8	79,8	69,4
Matières volatiles.....	6,0	8,4	5,0	5,6
Cendres.....	1,2	1,8	15,2	25,0
Coke % d'anthracite....	94,0	91,6	95,0	94,4

L'anthracite se rencontre dans les terrains de transition et secondaires anciens dans des schistes.

Elle est donc postérieure au graphite dans les formations géologiques.

Digitized by Google

HOUILLE OU CHARBON DE TERRE PROPREMENT DIT.

La houille est de tous les combustibles minéraux le plus important. Elle présente des variétés nombreuses dont les propriétés sont très-différentes; aussi ne peuvent-elles pas être prises indistinctement pour tous les usages. On les distingue en deux divisions principales, qui elles-mêmes se subdivisent : les houilles *sèches* et les houilles *grasses;* les premières ressemblent un peu, par leurs propriétés, à l'anthracite. Lorsqu'on les chauffe à vase clos, elles donnent bien une certaine quantité de produits pyrogénés inflammables, mais elles ne se ramollissent pas et donnent un coke qui n'est pas susceptible d'emploi; le charbon n'a pas sensiblement changé d'aspect quand elles sont très-sèches.

Les houilles grasses, au contraire, donnent une grande quantité de produits pyrogénés, des fumées abondantes, une flamme longue : elles se ramollissent considérablement, et sont quelquefois presque fondues; elles laissent un coke d'autant plus boursouflé et léger qu'elles sont plus grasses. Dans le commerce, quelques-unes de ces houilles ont des noms spéciaux; celle qui est la plus avantageuse pour le travail de la forge est désignée par le nom de *houille maréchale*. Ce sont les houilles les plus grasses qui sont les meilleures pour la fabrication du gaz d'éclairage; l'une d'elles est nommée en Angleterre *cannel coal*, ou charbon chandelle, à cause de la flamme brillante qu'elle produit en brûlant. Le coke varie d'aspect, de solidité, de densité, selon la qualité de la houille qui l'a produit; les houilles les plus grasses donnent un charbon fortement tuméfié qui a l'aspect de chou-fleur; sa densité est en apparence plus faible.

Toutes les fois que l'on a besoin de flamme, comme pour les fours à réverbère, on emploie la houille telle qu'elle sort de la mine; mais, lorsqu'on n'a pas besoin de flamme, on doit lui faire perdre ses parties volatiles, la carboniser, c'est-à-dire la transformer en coke.

Cette opération facile se fait sur une immense échelle, pour les hauts fourneaux dans lesquels on fait la fonte de fer, et pour les locomotives de chemins de fer. La fabrication du coke a pour but non-seulement de chasser les matières bitumineuses de la houille en les décomposant, mais encore de lui faire perdre autant que possible le soufre des pyrites ou sulfure de fer qui s'y rencontrent toujours.

On obtient le coke toutes les fois que l'on chauffe la houille à une

Digitized by Google

température élevée et à l'abri du contact libre de l'air. Dans les usines où l'on fait le gaz d'éclairage, c'est du coke que l'on retire des cornues. Par ce procédé on obtient environ 60 de coke de 100 de houille. On le prépare aussi en formant des meules du même genre que celles qui servent à la carbonisation du bois. Lorsque l'on construit une meule à carbonisation de la houille, on interpose des bâtons munis d'anneaux en fer à l'une de leurs extrémités. Ces bâtons sont disposés de manière à constituer, quand on les a retirés, des canaux communiquant ensemble, et par lesquels s'échappent les vapeurs produites par la chaleur résultant de la combustion partielle de la houille. Cette disposition n'est employée que si la meule est formée avec de la houille menue. On place les bâtons de la manière convenable en construisant la meule, qui, une fois achevée, est recouverte de poussier de coke : on retire les bâtons, ce qui est facile, par le moyen des anneaux, puis on met le feu.

A Saint-Étienne, les meules sont, pour ainsi dire, sans fin ; on les dispose en forme de prismes qui ont au moins 20 mètres de long, et 3 mètres de large à la base; la hauteur est de 75 centimètres à 1 mètre. L'on met le feu à l'une des extrémités; la partie carbonisée est enlevée et refroidie, ce qui éteint le coke. La combustion se propage; et, pendant qu'on enlève à l'une des extrémités le coke formé, on continue à prolonger la meule du côté opposé. Les petites meules ont 5 mètres de diamètre à la base; elles ont la forme d'un cône tronqué; la hauteur est de 75 centimètres. L'opération, qui est conduite comme celle de la carbonisation du bois, dure quatre jours au moins. Pour ce mode de carbonisation, la houille ne doit pas être en morceaux volumineux; les morceaux les plus gros doivent être placés au centre de la meule.

La carbonisation en meules ne peut être employée que pour les houilles grasses. Les houilles sèches donnant un coke pulvérulent, la meule s'affaisse, la combustion s'arrête, l'air ne pouvant plus pénétrer, et la carbonisation ne s'opère pas complétement.

Wilkinson a modifié ce mode de carbonisation; il construit sa meule autour d'une cheminée en briques, garnie de deux rangs d'évents, ceux du bas plus grands que ceux qui sont placés au-dessus, mais qui sont deux fois plus nombreux. Il n'y en a que six en bas. La meule a une forme hémisphérique. Le diamètre de la cheminée est d'un mètre; le diamètre total de la meule, à la base, est de 5 mètres. La meule est recouverte de houille menue, puis de

Digitized by Google

poussier humecté. La mise en feu s'opère facilement en introduisant dans la cheminée du bois que l'on allume; le tirage s'opère, et le feu pénètre dans la masse de la meule : on est obligé d'arrêter le tirage en couvrant en partie la cheminée avec une plaque en fonte. Lorsque les fumées sont remplacées par une flamme bleue, qui disparaît enfin, on ferme entièrement la cheminée avec la plaque. Si pendant l'opération le tirage était trop fort, il y aurait une perte notable de coke qui brûlerait; on le diminue pendant l'opération en recouvrant avec soin la meule avec un mélange de poussiers de houille et de coke.

Dès que la carbonisation est achevée, on découvre le coke, on l'étale et on l'arrose pour l'éteindre; cette fin de l'opération est une heureuse modification du procédé de Wilkinson : de cette manière la carbonisation est achevée en vingt-quatre heures, le coke est plus abondant qu'avec les meules construites sans cheminées; ces dernières ne donnent que 40 de coke pour 100 de houille, celles à cheminées en donnent 50, et le coke est d'aussi bonne qualité.

Dans les petites usines on prépare quelquefois le coke dans de petits fours semblables à ceux des boulangers; mais ils ont deux ouvertures, l'une garnie d'une porte qui sert au chargement, l'autre que l'on bouche avec les briques sans ciment qui les relie ensemble pour laisser expirer l'air pendant l'opération. On commence par chauffer le four avec du menu bois. Lorsque le four est rouge, on nettoie la sole, et l'on y introduit la houille. On ferme la porte, qui, ne bouchant pas hermétiquement, permet aux fumées et vapeurs de s'échapper par la cheminée, dont le tirage a été déterminé par l'échauffement du four. Lorsque la carbonisation est achevée, on retire le coke; on l'éteint en l'arrosant, et l'on recharge immédiatement le four; la carbonisation s'opère très-bien et en six heures, dans un four dont la sole a 2 mètres de long sur 1 mètre 50 centimètres de large.

La fabrication du coke s'opère aussi en grand dans des fours spéciaux, construits en briques réfractaires; ils forment des massifs composés de 12 fours, ayant une cheminée commune; la sole de chaque four a 2 mètres de large sur 4 de long : les murs verticaux qui les séparent ont 1 $\frac{1}{2}$ mètre de haut et soutiennent des voûtes de 1 mètre de rayon. On opère le chargement à la pelle par une porte A (*fig.* 49), qui est derrière. Chaque four communique avec une cheminée traînante E, par une ouverture F, pratiquée au

Digitized by Google

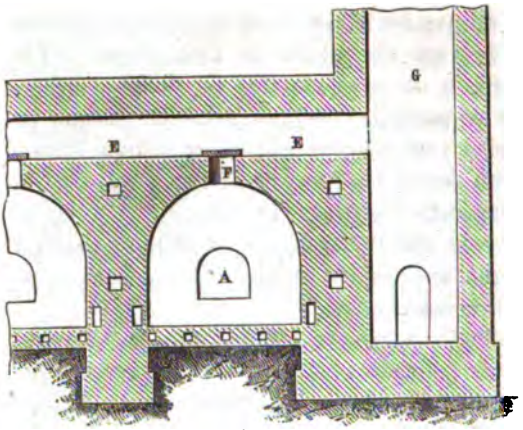


Fig. 49.

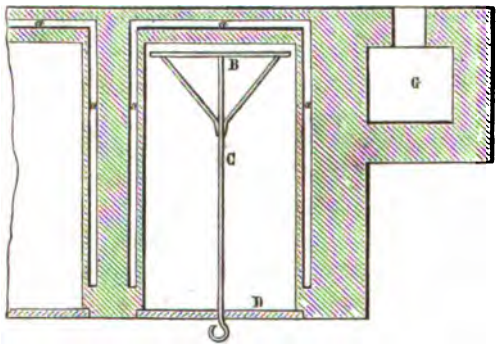


Fig. 49 *bis*.

sommet des voûtes; la cheminée traînante aboutit à la cheminée commune G. Lorsque le chargement est opéré, on ferme l'ouverture A avec des briques réfractaires reliées avec l'argile.

Pendant l'opération le canal F reste ouvert, les canaux *a, a, a,* communiquant avec une petite cheminée spéciale pour chaque four, sont fermés. Dès que l'opération est terminée, on ferme le canal F par une plaque et l'on ouvre les carneaux *a, a, a,* (*fig.* 49 *bis*) par lesquels s'échappent les vapeurs qui se dégagent encore. On sort le coke par l'ouverture D, un peu plus large que les fours et qui pendant l'opération reste murée au moyen de briques réfractaires et d'argile. Le coke est défourné au moyen d'un châssis de fer B, relié à une traverse C. Ce sont des fours de ce genre, sinon entièrement pareils, qui servent à la fabrication du coke pour la plus grande partie des forges, surtout en Belgique.

On fabrique encore le coke dans des fours communiquant avec une série de chambre de condensation qui précèdent la cheminée : le noir de fumée produit pendant la carbonisation s'y dépose presqu'en entier.

Le volume de coke varie beaucoup par rapport à celui de la houille : s'il est boursouflé, il en occupe un beaucoup plus considérable; aussi le vend-on à la mesure, tandis que le charbon de terre se vend au poids.

Digitized by Google

Le coke brûle difficilement quand il est en petite quantité, mais très-bien quand il est en masse un peu considérable; et il donne alors une très-forte chaleur.

Il est aussi hygrométrique que le charbon de bois. On a remarqué que celui qui a commencé à brûler, puis s'est éteint, s'allume plus difficilement : on remédie à cet inconvénient en l'humectant. Ce combustible est choisi pour les hauts fourneaux, et autres du même genre pour la métallurgie, parce que, ne contenant plus de matière qui puisse le faire coller, il descend facilement de lui-même et n'entrave pas la marche des fourneaux : dans les appartements, on l'emploie souvent de préférence au charbon de terre, parce qu'il ne donne ni odeur ni fumée.

Le coke qui passe à travers les grilles des fourneaux dans lesquels on brûle de la houille, et que l'on nomme *escarbilles*, sert de chauffage dans les usines. M. Ch. Deville a remarqué que l'on obtenait un température beaucoup plus élevée dans les petites forges avec les escarbilles qu'avec du coke neuf. En les employant comme combustible, il est arrivé à produire une température suffisante pour fondre le platine, ce à quoi l'on n'était jamais parvenu dans les forges avec le coke neuf, seul ou mélangé avec du charbon de bois.

Ce résultat très-remarquable n'est pas facile à expliquer. Il est certain qu'il n'est pas dû à la petitesse des fragments, puisque du coke neuf, choisi, en fragments de même dimensions, ne produit pas le même effet. Il est possible que dans ce cas le coke, n'ayant pas été exposé aussi longtemps à une haute température que quand il résulte de sa fabrication par les procédés ordinaires, soit moins bon conducteur de la chaleur et brûle plus facilement; mais il n'y a rien de bien positif dans cette opinion.

Le coke est souvent employé pour établir l'appareil que l'on nomme cascade de *Clément*, et qui est une colonne cylindrique creuse, que l'on remplit soit de cailloux siliceux, soit de fragments de coke sur lesquels on fait couler un liquide propre à absorber les gaz qui pourraient se disperser dans l'atmosphère et constituer une dépense, comme le bioxyde de nitrogène dans la fabrication de l'acide sulfurique, ou de graves inconvénients pour les habitants et les cultures du voisinage des usines dans lesquels on dégage de l'acide chlorhydrique. Il est préférable aux cailloux siliceux pour cet usage : il est aussi inaltérable qu'eux, et présente plus de surface par sa texture caverneuse.

Digitized by Google

TABLEAU DE LA COMPOSITION DES HOUILLES.

	DÉSIGNATION du combustible.	LIEUX d'où il provient.	NATURE du COKE.	DENSITÉ.	Coke donné par la calcination.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE. Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.
TERRAINS DE TRANSITION.	I. Anthracites.....	Pensylvanie..	Coke pulvérulent...	1,462	89,5	89,21	2,43	3,69	4,67
		Pays de Galles.	Coke pulvérulent...	13,48	91,3	91,29	3,33	4,80	1,58
		Mayenne.....	Coke non collé.....	1,367	90,9	90,72	3,92	4,42	0,94
		Rolduc.....	Coke légèrement collé.....	1,343	89,1	90,20	4,19	3,37	2,23
	II. Houilles grasses et dures....	Alais (Rochebelle).....	Coke métalloïde, légèrement boursouflé.....	1,322	77,7	88,05	4,85	5,69	1,41
		Rive-de-Gier (P. Henri)..	Coke métalloïde boursouflé.....	1,315	76,3	86,63	4,99	5,49	2,9[illegible]
	III. Houilles grasses maréchales....	Rive-de-Gier. 1.	Coke métalloïde très-boursouflé...	1,298	68,5	86,25	5,14	6,83	1,78
		Rive-de-Gier.. 2.	Coke un peu moins boursouflé.....	1,302	69,8	86,59	4,86	7,11	1,4[illegible]
		Newcastle....	Coke boursouflé....	1,280	»	86,51	5,24	6,04	1,40
	IV. Houilles grasses à longue flamme..	Flénu de Mons. 1....	Coke boursouflé...	1,276	»	83,54	5,29	9,10	2,10
		Idem. 2.....	Coke boursouflé...	1,292	»	82,72	5,42	8,18	3,68
		Rive-de-Gier cimetière. 1.	Coke boursouflé, mais moins brillant.....	1,294	69,1	83,67	5,64	7,73	2,9[illegible]
		Rive-de-Gier. Couzon. 1..	Coke boursouflé, mais moins brillant.....	1,298	64,6	81,45	5,59	10,24	2,72
		Idem. 2.....	Coke moins boursouflé.....	1,311	65,6	80,59	4,99	9,10	5,32
		Lavaisse....	Coke boursouflé et léger.....	1,284	57,9	81,00	5,27	8,60	5,17
		Lancashire...	Coke fritté et brillant.....	1,317	57,9	82,60	5,06	9,19	2,5[illegible]
		Épinac.....	Coke métalloïde collé, mais moins brillant.....	1,353	62,5	80,04	5,10	12,36	2,5[illegible]
		Commentry..	Coke métalloïde fritté.....	1,319	63,4	81,59	5,29	12,88	0,24
	V. Houilles sèches à longue flamme.	Blanzy.....	Coke faiblement agrégé, mais non boursouflé.....	1,362	57,0	73,45	5,23	17,06	2,2[illegible]
TERRAINS SECONDAIRES. ÉTAGE INFÉRIEUR.	Anthracites.	Lamure	Coke pulvérulent..	1,362	89,5	88,34	1,67	5,22	4,77
	»	Macot.....	Coke pulvérulent..	1,919	88,9	70,51	0,92	2,10	26,47
	Houilles...	Obernkirchen.	Coke métalloïde et boursouflé.....	1,279	77,8	88,27	4,83	5,90	1,00
	»	Céral.....	Coke métalloïde fritté.....	1,294	53,3	74,35	4,74	10,03	11,86
	»	Noroy.....	Coke non collé.....	1,410	54,2	62,41	4,35	14,04	19,[illegible]
ÉTAGE SUPÉRIEUR.	Jaïet.....	Saint-Girons..	Coke métalloïde soudé.....	1,316	42,5	74,35	5,45	18,53	4,[illegible]
	»	Belestat.....	Coke métalloïde soudé.....	1,305	42,0	74,38	7,59	18,49	8,[illegible]

Digitized by Google

LIGNITES.

Les lignites constituent un combustible minéral très-important dans un assez grand nombre de localités; ils se présentent sous deux formes distinctes; quelquefois ils conservent la forme ligneuse parfaitement visible; on peut même souvent distinguer l'écorce d'un corps ligneux proprement dit; on le nomme alors bois fossile. Souvent il a l'aspect terreux : dans ces deux cas sa couleur est brune; mais on en rencontre qui sont d'un noir éclatant, la cassure est résineuse; ils ressemblent beaucoup à la houille, et se présentent en masses homogènes, quelquefois un peu schisteuses. Au premier aspect, on serait presque porté à les confondre avec la houille: quelques minéralogistes les ont confondus avec le *cannel coal;* ils forment souvent, dans ce cas, des bancs très-épais.

Le *jaïet* ou *jais,* qui est encore quelquefois employé comme ornement, surtout pour les parures de deuil, est une variété de lignite.

Les lignites brûlent avec une flamme longue et une fumée assez abondante; on les carbonise souvent comme la houille; mais ils ne donnent jamais qu'un charbon pulvérulent ou bien qui conserve la forme du lignite qui l'a produit. Les produits liquides de la distillation diffèrent beaucoup de ceux que donnent les houilles; celles-ci donnent beaucoup d'ammoniaque, des traces d'acide acétique, etc. Les liquides, au contraire, donnent beaucoup d'acide acétique et peu d'ammoniaque en général. Cependant un lignite de *Simeyrol* m'a donné plus d'ammoniaque que d'acide acétique. Les vapeurs des houilles ont donc une réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi, et celles des lignites, ordinairement, une réaction acide au contraire, sur le papier bleu; ce qui rapproche les lignites de la tourbe et du bois. Ces caractères ne sont pas les seuls qui distinguent les lignites des houilles : quand on traite les lignites par une dissolution de potasse caustique, ils laissent dissoudre une quantité assez considérable d'une matière noire, composée d'acide ulmiques et humiques, d'ulmine et autres produits analogues qui se rencontrent également dans les tourbes et dans le terreau. On a donc ainsi plusieurs moyens de distinguer les lignites des houilles.

On trouve des lignites en France dans un assez grand nombre de départements : dans l'Aisne, la Dordogne, les Ardennes, la Somme, Vaucluse, etc. A Brülh, aux environs de Cologne, on en trouve une variété terreuse, terne, qui est employée comme couleur sous le nom de *terre d'ombre*, cette variété est presque entiè-

Digitized by Google

rement soluble dans la potasse. On les rencontre seulement dans les terrains secondaires les plus nouveaux et dans les terrains tertiaires. Il y a des variétés schisteuses qui contiennent des quantités considérables de pyrites ; on les exploite alors en les mettant en tas auxquels on met le feu pour fabriquer des sulfates de fer, d'alumine et de l'alun.

Jusqu'ici ce combustible a été principalement employé pour la cuisson de la chaux, des briques ; on a essayé en Toscane d'employer une magnifique variété de ce combustible à la préparation du gaz d'éclairage, espérant pouvoir se servir du charbon restant dans les cornues pour un haut fourneau. Il paraît que cette dernière application n'a pas donné des résultats aussi avantageux qu'on l'espérait : dans la Dordogne on vient de l'essayer avec plus de succès en faisant intervenir les gaz de la carbonisation. Les moyens de carbonisation sont pareils à ceux qui servent pour les houilles ou les tourbes.

TABLEAU DE LA COMPOSITION DES LIGNITES.

	DÉSIGNATION du combustible.	LIEU d'où il provient.	NATURE du COKE.	DENSITÉ.	Coke produit par la carbonisation pour 100.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE. Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et nitrogène.	Cendres.
TERRAINS TERTIAIRES.	Lignites parfaits.	Dax.....	Pulvérulent.	1,272	49,1	70,49	5,59	18,93	4,99
		Bouches du Rhône.....		1,254	41,1	63,88	4,58	18,11	13,43
		Mont-Mesiner.		1,251	48,5	71,71	4,85	21,67	1,77
		Basses-Alpes..		1,276	49,5	70,02	5,20	21,77	3,01
	Lignites imparfaits.	Grèce.....	Ressemblant au charbon de bois.	1,185	38,9	61,20	5,00	24,78	9,02
		Cologne.....		1,100	36,1	63,29	4,98	26,24	5,49
		Usnach.....		1,167	»	56,04	5,70	36,07	2,19
		Bois fossile...							

Ces trois sortes de combustibles minéraux, parfaitement distincts dans la généralité, offrent cependant des nuances de variétés si nombreuses qu'elles passent de l'une à l'autre sans qu'il soit facile d'y apercevoir des différences très-sensibles ; ainsi les houilles sèches des terrains secondaires les plus anciens, ou de quelques terrains de transition, se rapprochent tellement des anthracites qu'on pourrait les confondre ensemble ; et l'on a vu que certains lignites ont tant de ressemblance avec la houille très-grasse nommée *cannel coal*, que quelques minéralogistes les réunissent.

Digitized by Google

TOURBE.

La tourbe ne peut pas être considérée réellement comme un combustible minéral : elle se forme actuellement, pour ainsi dire, sous nos yeux dans tous les marais; elle appartient aux terrains d'alluvion les plus récents; on y trouve les débris végétaux presque entièrement conservés. C'est le seul combustible que l'on trouve dans quelques localités; elle est l'objet d'exploitations d'une grande importance.

La tourbe, traitée par la potasse, lui cède, comme le lignite, des matières brunes de même nature. Par la distillation, elle donne les mêmes produits que le bois, et laisse un charbon volumineux ressemblant plutôt à la braise qu'au charbon de bois proprement dit. Ce charbon brûle très-facilement jusqu'au centre, sans se déformer le plus souvent, en raison de l'énorme quantité de cendres qu'il contient presque toujours; il donne alors une température peu élevée, mais qui se soutient longtemps, la combustion ne se faisant que lentement.

La tourbe est employée sans être carbonisée pour la cuisson de la chaux dans des fours à foyer et pour celle de la brique et des tuiles : elle est également employée pour le chauffage des chaudières d'évaporation : elle répand souvent une odeur désagréable en brûlant; elle produit une flamme assez longue, quand elle a été séchée convenablement.

La tourbe se retire de marais que l'on nomme *tourbières :* on l'enlève à la bêche par morceaux cubiques qu'on laisse sécher à l'air libre; quelquefois on la comprime pour en exprimer l'eau qu'elle retient comme une éponge. Par la dessiccation, elle diminue considérablement de volume. La dessiccation doit être poussée aussi loin que possible lorsqu'on veut la carboniser, surtout lorsque, dans cette opération, on veut recueillir les produits volatils qui peuvent être utilisés pour l'ammoniaque, et l'acide acétique qu'ils renferment. On en retire aussi une quantité notable de paraffine ou cire minérale; mais jusqu'ici cette production n'a pas été obtenue assez avantageusement pour entrer en ligne de compte.

La carbonisation peut être opérée en meules ou dans des cornues semblables à celles qui servent à la carbonisation de la houille pour la préparation du gaz d'éclairage que nous décrirons à cet article, ou dans des fours du même genre que ceux dans lesquels on fabrique le coke en grand. Enfin on a construit un appareil spécial pour cette

Digitized by Google

opération : par sa disposition l'opération peut être rendue continue (*fig.* 50, *a*, coupe verticale ; *b*, élévation ; *c*, plan). Cet appareil consiste en une capacité A composée de deux troncs de cônes ajustés base à base, et surmontée d'une trémie B, que l'on met en communication avec A en ouvrant un tiroir en tôle au moyen d'un cric C. A la partie supérieure de A se trouve ménagée, en dedans, une double enveloppe conique circulaire, faisant l'office de carneau, D, D ; les gaz de la décomposition passent dans cette partie et se rendent par le canal E, dans les condensateurs F, F.... (fig. *b* et *c*). A leur suite on a disposé un tuyau G,G... qui conduit les gaz par les deux tubes H,H, sous deux voûtes placées de chaque côté du foyer J, dans lequel on entretient un feu de tourbe suffisant pour enflammer les gaz qui y parviennent par les carneaux plongeants KK; les gaz de la combustion circulent par des carneaux contrariants dans l'espace L,L, qui enveloppe la cornue, et sortent par M, M, pour aller dans la cheminée.

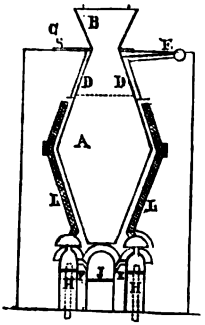


Fig. 50.

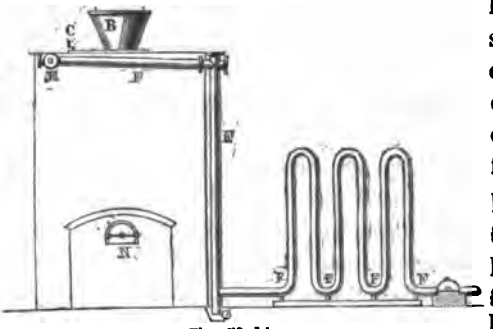


Fig. 50 *bis*.

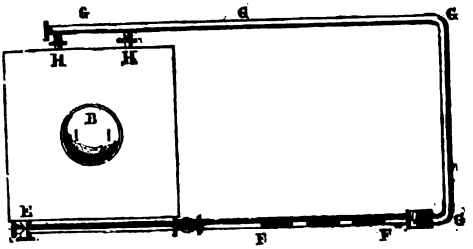


Fig. 50 *ter*.

Cet appareil, qui est breveté, ne fonctionne pas aussi bien qu'on l'espérait ; il y a toujours une partie de la tourbe qui échappe à la carbonisation, et le goudron qui se trouve exposé trop longtemps à une température élevée se change en brai sec qui obstrue les tuyaux, qu'on est obligé de dégorger au moyen d'un racloir qui fait tomber le brai en O.—N est la porte par laquelle on fait sortir le charbon achevé à la partie inférieure. Lorsqu'on a retiré un hectolitre de tourbe, on ferme cette porte, qui est semblable à celle des

Digitized by Google

cornues à gaz; on ouvre le tiroir de la trémie B au moyen du cric, pour remplir de tourbe l'espace devenu libre; puis on ferme le tiroir, on lève le couvercle de la trémie, dont la fermeture est disposée comme si elle était hydraulique; mais l'eau est remplacée par du sable fin; on la remplit de nouveau, et l'on remet le couvercle en place.

La capacité qui fait l'office de cornue est de huit mètres cubes. Les fourneaux du même genre qui n'ont qu'une capacité de deux mètres cubes fonctionnent beaucoup mieux. La disposition biconique devrait être cylindrique : par ce moyen on éviterait l'inconvénient de la grande quantité de tourbe qui échappe à la carbonisation.

Le charbon de tourbe a été essayé avec succès dans un haut fourneau en Suisse; mais il est rare d'en trouver d'assez riche pour l'appliquer à cet usage.

COMPOSITION DES TOURBES, PAR M. REGNAULT.

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Cendres.	Hydrogène en excès.
De Vulcaire près d'Abbeville.....	57,05	5,63	31,76	5,58	1,69
De Long près d'Abbeville.....	58,09	5,93	31,37	4,61	2,04
Du Champ du Feu près de Framont.	57,79	6,11	30,97	5,33	2,30

Ces tourbes contiennent à peu près les mêmes quantités de cendres; mais on en trouve qui en contiennent moins et presque toujours beaucoup plus, comme le montre le tableau suivant, donné par M. Berthier dans son traité des *Essais par la voix sèche*, et dont nous donnons seulement les résultats les plus importants.

	Clermont (Oise).	Château-Landon.	Troyes.	Bourgoing (Isère).	Voitsumra près des sources du Mein.
Charbon.....	30,1	26	14	22,2	38,6
Cendres.....	17,4	15	16	7,1	1,7
Produits liquides.	28,4	31	70	70,7	38,5
Gaz.....	24,1	28			21,2

L'analyse élémentaire de cette dernière a donné les résultats suivants à M. Fikenscher :

Digitized by Google

Carbone. . .	66,56
Hydrogène. .	10,39
Oxygène. . .	18,59
Nitrogène. .	2,76
Cendres. . .	1,70
	100,00

Cette tourbe contient donc 8,066 d'hydrogène en excès.

CHARBON DE BOIS.

Tous les corps organiques contiennent du charbon, qui est le seul élément constant de leur composition. Ainsi que nous l'avons déjà dit, il est plus abondant proportionnellement dans les corps d'origine végétale ; il constitue même la charpente solide du bois, comme les os constituent celle des animaux.

On peut obtenir du charbon végétal de toutes les substances de ce genre, à différents états de pureté ; quelques substances peuvent en donner qui est absolument pur. Il se présente sous différents aspects. Celui que donne le bois conserve exactement la forme du végétal, le bois n'éprouvant pas de fusion par l'action de la chaleur, mais seulement une diminution de volume ; les substances fusibles, comme l'amidon, la gomme, le sucre, qui fondent, donnent un charbon boursouflé, poreux, très-léger. Celui qui provient de la décomposition des substances volatiles, comme les huiles essentielles, l'alcool, etc., lorsqu'on les fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se met en plaques moulées sur le tube ; et la partie en contact avec le vernis de la porcelaine en présente le poli et en même temps un éclat très-vif ; enfin, lorsqu'on brûle incomplétement les essences, les résines, etc., le charbon est en poussière d'un brun plus ou moins noir : c'est le noir de fumée. Le charbon de bois et le noir de fumée sont les seuls charbons extraits des végétaux qui aient de l'importance dans les arts et l'économie domestique.

Le charbon de bois conserve sa structure ; il est cassant, facile à pulvériser, sonore : sa poussière est dure ; sa densité réelle est 2, mais on ne peut la déterminer qu'en le mettant en poudre ; car, lorsqu'il est en morceaux, comme il retient une assez grande quantité d'air dans ses pores, il surnage quand on le met dans l'eau ; il contient toujours une quantité d'eau assez considérable. M. Berthier a trouvé que le charbon, tel qu'on le trouve généralement dans le commerce, perd environ 15 pour 100 de son poids quand on le porte à la chaleur blanche. Il est noir habituellement ; mais, s'il est fait à

Digitized by Google

une température aussi basse que possible, il n'offre qu'une couleur brune peu foncée; on le nomme charbon roux. C'est sous cet état qu'on doit le préparer pour la fabrication de la poudre; il est beaucoup plus économique pour les hauts fourneaux, ainsi que l'ont vérifié MM. Houzeau et Fauveau (*Ann. des mines*, tome 10), et M. Sauvage (mêmes *Annales*, tome 11).

Le charbon de bois absorbe facilement les gaz, mais dans des proportions très-différentes; et le même gaz n'est pas absorbé en même quantité par les divers charbons. Ceux qui sont très-denses et dont les pores sont plus resserrés, et ceux qui, très-légers, ont les pores trop grands, en absorbent moins que les charbons d'une densité moyenne; quels qu'ils soient, ils en absorbent d'autant plus que la température est plus basse; lorsque le charbon est en petits morceaux ou en poudre, il en absorbe moins.

Cette propriété n'appartient pas exclusivement au carbone; tous les corps poreux agissent de la même manière, mais avec moins d'énergie en général. A la température de 100°, il laisse dégager les gaz qu'il a absorbés.

Théodore de Saussure a publié le tableau suivant, résultant de ses expériences :

1 VOLUME DE CHARBON DE BOIS ABSORBE :

90	volumes	d'ammoniaque.	35	volumes	d'hydrogène bicarboné.
85	—	d'acide chlorhydrique.	9,42	—	d'oxyde de carbone.
65	—	d'acide sulfureux.	9,25	—	d'oxygène.
55	—	d'acide sulfhydrique.	7,50	—	d'azote.
40	—	de protoxyde de nitrogène.	1,75	—	d'hydrogène.
35	—	d'acide carbonique.			

On voit par ce tableau que les gaz sont absorbés en quantité d'autant plus grande par le charbon que ces gaz sont plus solubles dans l'eau. Cette remarque conduit à une autre : le charbon de bois contient ordinairement 10 à 12 pour 100 d'eau. Tous les corps poreux ont la propriété d'en absorber mécaniquement, si l'on peut s'exprimer ainsi; car nous ne parlons ici que des corps poreux qui, chimiquement, n'ont aucune tendance à absorber ce liquide. Il est donc très-possible, et même probable que l'eau hygrométrique que contiennent ces corps peut contribuer en partie à cette absorption.

On ne pourrait pas vérifier le fait d'une manière absolue, mais

Digitized by Google

bien d'une manière relative. Pour cela, des charbons identiques, séchés de la manière le plus absolue, seraient exposés à l'air pendant le même temps, pour être plongés dans le gaz à expérimenter; et, pour que les différences fussent plus sensibles, il faudrait choisir les plus absorbables. Les expériences seraient faites aux mêmes températures, mais à des degrés différents de l'hygromètre; les quantités d'eau absorbées par les charbons seraient, pour l'unité de temps, proportionnelles au degré de l'hygromètre, et par suite l'absorption du gaz varierait avec cette proportion; la quantité de gaz observé devrait être d'autant plus considérable que cette eau jouerait un rôle plus important dans ce phénomène. Mais, comme le charbon absorbe les gaz dissous dans l'eau, on est certain qu'il a par lui-même une force adhésive pour eux.

Cette propriété d'absorber les gaz et surtout l'eau hygrométrique est cause d'une grande difficulté dans la pesée des corps poreux ou en poudre dans les analyses; aussi faut-il, lorsqu'ils viennent d'être calcinés, opérer la pesée avec la plus grande promptitude possible, car autrement on aurait un résultat inexact. C'est pourquoi, lorsque les filtres ne doivent pas être incinérés, il faut les tarir avec le même papier, parce que, séchés puis pesés ensemble, l'hygrométricité de l'un est compensée par celle de l'autre.

Le charbon est doué de la propriété de précipiter les corps dissous par une sorte d'affinité mécanique; car il n'y a pas combinaison, mais seulement adhésion, ces corps s'attachant seulement à sa surface.

Le charbon partage cette propriété avec d'autres corps : c'est en effet de cette manière que les étoffes se teignent; le charbon agit d'autant mieux qu'il est en particules plus impalpables.

Lorsque le charbon est ainsi recouvert d'une matière colorante, si on le traite par une dissolution d'un carbonate alcalin et surtout de carbonate d'ammoniaque, la matière colorante est enlevée et la liqueur s'en empare.

On fait journellement l'application de cette propriété, mais avec le charbon provenant de certaines substances animales qui possèdent cette propriété à un degré beaucoup plus élevé : c'est donc en parlant de ces charbons que nous examinerons plus en détail cette importante propriété.

Nous avons vu que le charbon absorbe l'eau hygrométrique : il en résulte une altération sensible de ses propriétés, et l'on a remarqué qu'au bout de huit mois il a déjà beaucoup perdu de ses qualités. Le

Digitized by Google

charbon s'altère plus promptement encore s'il est exposé à la pluie : il devient friable à tel point qu'en le transportant il se réduit en partie en poussière, ce qui cause des pertes considérables. C'est par cette raison que, dans les usines où l'on doit avoir un approvisionnement considérable de ce combustible, on est obligé de le conserver sous des hangars qui l'abritent.

Le charbon de bois, comme toute autre espèce de charbon, présente des différences considérables dans les propriétés conductrices pour la chaleur et l'électricité, selon qu'il a été obtenu à une température plus ou moins élevée. Celui qui a été obtenu à la température la plus basse ne conduit ni l'une ni l'autre, brûle très-facilement, et peut même remplacer l'amadou. C'est ainsi que, pour remplacer cette substance, on enflamme du vieux linge dans une boîte de fer-blanc que l'on ferme aussitôt : la combustion partielle qui s'établit laisse la matière entièrement charbonnée, et par l'étincelle du briquet elle prend feu immédiatement.

Lorsqu'au contraire on chauffe pendant longtemps le charbon de bois à la chaleur blanche dans une forge, il devient excellent conducteur de la chaleur, de l'électricité, et ne s'allume qu'avec une grande difficulté.

Berzélius cite, dans son *Traité du chalumeau*, le fait suivant : un charbon de douze centimètres, qui avait échappé à la combustion dans un haut fourneau, et retrouvé dans les laitiers, rougi par un bout, dans un point, par le dard du chalumeau, était devenu si bon conducteur qu'il était impossible de le tenir par le bout opposé sans se brûler.

C'est la conductibilité acquise par le charbon, dans ce cas, qui nuit à la combustion. La chaleur nécessaire pour la combustion se conserve dans le point rougi, lorsque le charbon n'est pas conducteur; mais, lorsqu'il est bon conducteur, le point que l'on allume communiquant de proche en proche sa chaleur à toutes les parties, la température s'abaisse assez dans la partie allumée pour que le charbon s'éteigne.

La puissance calorifique des divers charbons de bois est la même à poids égaux, quel que soit le bois qui l'ait produit; mais cette puissance varie au contraire beaucoup lorsqu'on la compare d'après leurs volumes, car leurs densités sont très-différentes. Voici ces valeurs respectives, telles qu'elles ont été déterminées par Bull :

Digitized by Google

Charbon de noyer.	166
— d'érable.	114
— de chêne.	106
— de pin.	75

Les volumes de ces charbons que l'on devrait employer pour obtenir les mêmes effets de chaleur devraient donc être en raison inverse de leur puissance calorifique; ainsi l'on obtiendrait les mêmes résultats en prenant 75 mesures de charbon de noyer contre 166 de charbon de pin.

Les effets calorifiques sont cependant modifiés selon les foyers dans lesquels a lieu la combustion; car tous les charbons n'ont pas le même pouvoir rayonnant; cette différence n'existe pas entre les divers charbons de bois, mais entre les charbons de bois, le coke et le charbon de tourbe.

CHARBON DE BOIS.

Avant de parler de la carbonisation du bois, il est nécessaire de donner quelques notions sur sa composition générale. Le bois est composé de divers principes dont nous nous occuperons dans la partie qui traitera spécialement des substances organiques; ce sont, la cellulose, qui forme la charpente solide de tous les végétaux, et la matière incrustante : l'ensemble est nommé *ligneux*. La composition de ce corps peut être considérée comme du carbone et de l'eau, l'hydrogène et l'oxygène s'y trouvant exactement dans les proportions convenables pour produire ce liquide; cependant la matière incrustante, qui est en moins grande quantité que la cellulose, contient un petit excès d'hydrogène. Lorsque le bois est desséché parfaitement, il laisse, après sa combustion, un résidu pulvérulent, grisâtre : ce sont les cendres, dont le poids est rarement plus des 2 centièmes du bois.

La densité apparente des bois est très-différente : Brisson en a donné un tableau que nous reproduisons; il peut servir à déterminer d'avance les quantités de charbon en poids que l'on peut obtenir de chaque espèce, lorsqu'on en carbonise des volumes égaux par les mêmes procédés.

Bois.	Densité.	Bois.	Densité.
Grenadier.....	1,35	Oranger, coignassier.....	0,70
Gayac.....	1,33	Orme, noyer.....	0,67
Bois de Hollande.....	1,32	Poirier.....	0,66
Chêne de 60 ans (le cœur)..	1,17	Cyprès d'Espagne.....	0,64

Digitized by Google

Bois.	Densité.	Bois.	Densité.
Néflier, olivier	0,94	Tilleul, noisetier	0,60
Buis de France	0,91	Saule	0,58
Mûrier d'Espagne	0,89	Thuya	0,56
Hêtre	0,85	Sapin mâle	0,55
Frêne (le tronc)	0,84	Sapin femelle	0,49
Aune, if d'Espagne	0,80	Peuplier	0,38
Pommier	0,79	Peuplier blanc d'Espagne	0,32
If de Hollande, pommier	0,78	Liége	0,24
Érable, cerisier	0,75		

Cette différence de densité ne tient qu'à la porosité plus ou moins grande de ces diverses espèces; car, si on les réduit tous en poudre également fine, ils présentent tous, même le liége, une densité égale qui est d'environ $1\frac{1}{2}$.

Voici les nombres obtenus par M. Violette, commissaire des poudres et salpêtres à Lille :

Espèce.	Densité.
Bois de fer	1,515
Chêne	1,510
Bourdaine	1,520
Peuplier	1,512
Liége	1,300

M. Violette fait observer que, si le liége avait séjourné dans l'eau et le vide pendant deux mois au lieu de dix jours, il aurait atteint la densité de 1,500, comme les autres bois.

Lorsqu'on brûle complétement le bois, il ne se forme que de l'eau et de l'acide carbonique; mais, quand la combustion n'est que partielle, il se produit une fumée qui contient de l'eau, de l'acide acétique ou vinaigre, de l'oxyde de carbone, des huiles volatiles, du goudron. Lorsque la combustion est achevée, les cendres qui restent varient en quantité, non-seulement selon les diverses espèces de bois, mais encore selon qu'une même espèce provient de tel ou tel terrain.

M. Berthier a publié dans un mémoire (*Annales de Chimie*, t. 32), le tableau suivant des quantités de cendres produites par quelques combustibles végétaux :

Substances.	Quantités de cendres pour 1000.	Substances.	Quantités de cendre pour 1000.
Chêne	25	Mûrier blanc	16
Écorce de chêne	60	Bouleau	10
Tilleul	50	Faux ébénier	12,5

Digitized by Google

Substances.	Quantités de cendres pour 1000.	Substances.	Quantités de cendres pour 1000.
Sainte-Lucie	16	Sapin	8,3
Sureau à grappe	16,4	Paille de froment	44
Arbre de Judée	17	Fanes de pommes de terre	155.
Noisetier	15,7		

On voit par les deux derniers nombres que les parties herbacées produisent beaucoup plus de cendres. Le tableau suivant confirme aussi ce que l'on voit par les deux premiers nombres de celui qui précède, c'est-à-dire que l'écorce produit aussi beaucoup plus de cendres que le bois d'où elle provient; ce tableau est dû à M. de Saussure:

Jeunes branches de chênes, sans écorce. .	4 de cendres.
Leur écorce.	60
Tronc de chêne.	2
Son écorce.	60.

Le bois, au moment où l'on vient de l'abattre, contient des quantités d'eau très-diverses. Le noyer perd 37,5 pour 100 d'eau quand on le dessèche; le chêne, blanc; 41, l'érable, 48. Il paraît que la quantité d'eau est d'autant plus grande que le bois est moins dense: c'est, au moins, ce qui résulte des expériences de Marcus-Bull. La moyenne est de 42 pour 100. Le bois de charbonnage, au bout de quelques mois de coupe, n'en contient que 35, et le bois de chauffage, au bout d'un an, que 25 pour 100 au maximum.

Le bois de charbonnage contient, pour 100:

Carbone.	37,5
Hydrogène et oxygène dans les proportions de l'eau.	33,8
Eau hygrométrique.	27,5
Cendres.	1,2.

L'eau hygrométrique que contient le bois diminue beaucoup la quantité de chaleur qu'il peut donner en brûlant, parce que cette eau absorbe une proportion considérable de chaleur, pour se réduire en vapeur.

Il résulte des expériences de M. Violette que tous les charbons de bois ne s'enflamment pas avec la même facilité : plus la température à laquelle la carbonisation a été opérée est basse, plus en même temps l'inflammabilité est facile. Nous extrayons du mémoire de ce commissaire des poudres et salpêtres (*Ann. de Chimie et physique*, 3e série, t. XXXIX), la table suivante:

Digitized by Google

TEMPÉRATURE A LAQUELLE BRULENT LES CHARBONS D'UN MÊME BOIS, PRÉPARÉS A DES TEMPÉRATURES CROISSANTES.

Température de la carbonisation des charbons.	Température à laquelle les charbons ont pris feu.	Température de la carbonisation des charbons.	Température à laquelle les charbons ont pris feu.
260°	840°	1023	
270	340° à 360°	1260	600° à 800°
280		1300	
290		1500	
300			
310			
320	380° à 370°		
330			
340		à la température de la fusion platine.	1250°
350			
432			

Quelle que soit l'espèce du bois qui a produit du charbon à la température de + 300°, tous s'enflamment entre 360 et 380°. M. Violette a observé cependant une exception remarquable : le charbon de l'agaric du saule s'enflamme à + 320°.

FABRICATION DU CHARBON DE BOIS.

La carbonisation du bois s'obtient par le procédé des meules, lequel s'exécute dans toutes les forêts et par la distillation. Le procédé des meules est connu depuis un temps très-éloigné. On établit les meules, que les ouvriers nomment souvent un *fourneau à charbon*, dans les coupes mêmes. On choisit pour les construire un terrain horizontal et uni ; s'il n'est pas assez ferme, on bat le sol à la dame, et l'on agit de même en y transportant de la terre, s'il est rocailleux ; puis on trace au cordeau la circonférence que doit occuper le bois de la meule : au centre on plante verticalement une des bûches les plus grosses, et autour d'elle trois ou quatre autres, légèrement inclinées, et reposant par le haut sur celle qui est placée au centre pour former une espèce de cheminée. Autour de ce centre on place horizontalement les bûches les plus grosses comme les rayons du cercle, ce qui forme le plancher de la meule ; au-dessus on dispose les bûches dans une position un peu inclinée autour de celles qui forment la cheminée, de manière à figurer un tronc de

Digitized by Google

cône; on place au-dessus un autre étage, en disposant d'abord au centre une bûche verticale qui sert de prolongement à la cheminée : les bûches les plus grosses sont toujours placées au centre. On donne à la meule, soit la forme d'un cône tronqué, soit celle d'un hémisphère (*fig.* 51 et 51 *bis*). Lorsque la meule est montée, on la recouvre d'une couche assez épaisse d'un mélange de terre et de poussier de charbon provenant d'opérations précédentes, mais on ne recouvre pas le centre supérieur qui correspond à la cheminée que l'on a ménagée au milieu de la meule; quelquefois on recouvre la meule avec les plaques de gazon : cette couverture doit avoir environ 12 centimètres d'épaisseur. On ménage autour de la base quelques ouvertures que l'on nomme *évents*, et qui, correspondant aux bûches posées horizontalement, facilitent l'accès de l'air dans l'intérieur de la meule. La figure 51 est la coupe.

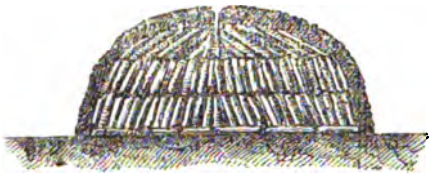


Fig. 51.

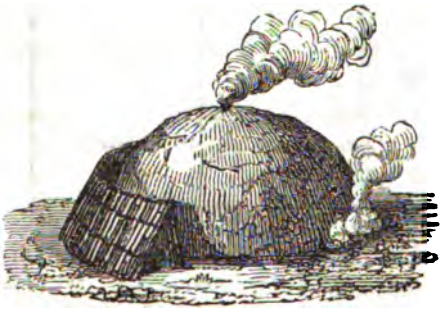


Fig. 51 *bis*.

Lorsqu'on veut mettre le fourneau en feu, on enlève la bûche placée au centre; et dans cette cheminée on introduit des charbons enflammés et du menu bois très-sec; par ce moyen la combustion se propage facilement, et la fumée ne tarde pas à sortir de plus en plus abondante; puis enfin la flamme paraît : il faut alors recouvrir la cheminée avec une plaque de gazon. L'ouvrier qui conduit le fourneau doit avoir soin de boucher avec soin les fissures qui se forment successivement à la surface de la meule, et même les évents que l'on avait ménagés par le bas. Ces précautions ne sont pas encore suffisantes; il faut garantir la meule des courants d'air : pour cela le charbonnier dispose des claies du côté du vent (*fig.* 51 *bis*), autrement la combustion, plus active de ce côté, causerait une perte très-sensible.

Après un temps plus ou moins long, et qui dépend de la grandeur de la meule, la masse est incandescente, et dans l'obscurité l'enve-

Digitized by Google

loppe ou chemise paraît rouge : ce que les ouvriers nomment le *grand feu*. A cette époque, la carbonisation est achevée. La meule s'est affaissée, et il faut, pour étouffer le charbon, le recouvrir d'une épaisse couche de terre. Quelques heures après, on enlève cette terre pour en mettre une couche nouvelle, afin de refroidir la masse. On ne retire le charbon que quand la meule est tout à fait refroidie.

Les meules ordinaires ont 5 mètres de diamètre. La durée de l'opération est d'environ six jours, et de quatre seulement pour les petites meules. On construit dans les Ardennes et la Meuse des meules qui contiennent de 60 à 90 stères de bois. L'opération dure de sept à douze jours. Elles ont trois rangs de bûches, superposés presque verticalement; elles ont près de 3 mètres de haut.

Par ce procédé on obtient en moyenne 17 de charbon pour 100 de bois en poids. Or, d'après la composition que nous avons donnée, on a vu qu'il contient près de 38 pour 100 de charbon. La perte est donc d'environ 20, c'est-à-dire qu'on ne retire pas moitié du charbon qui s'y trouve. Cette perte est due à la combustion d'une partie du carbone, et à la formation de plusieurs produits carbonés volatils, qui peuvent être utilisés, si on les condense. Les produits en volume sont 25 à 30 pour 100 dans les petites meules, et 34 dans les grandes.

Les résultats des expériences de M. Violette ont montré que les diverses espèces de bois, desséchées et carbonisées à la même température, ne donnaient pas la même proportion de charbon, qui variait de 30 à 54 pour 100.

Les soins plus ou moins grands qu'on apporte à la conduite du fourneau changent beaucoup le rendement que les charbonniers obtiennent dans les Vosges.

On augmente sensiblement le produit en plaçant du poussier de charbon entre les bûches pendant la construction de la meule : Marcus Bull a proposé ce procédé. Le poussier qui brûle préserve le bois.

On a proposé plusieurs moyens pour augmenter le rendement. M. Foucault dispose autour de la meule une enveloppe composée de dix châssis formés de pièces de bois de 5 ½ centimètres d'équarrissage. Les châssis, de forme trapézoïdale, ont 4 mètres de haut : la base inférieure a 1 mètre, et celle d'en haut 33 centimètres. Ils sont garnis de trois rangs de poignées qui servent à les relier les uns aux autres au moyen de traverses de bois : avant de les placer,

Digitized by Google

on les garnit de lattes et on les enduit de terre gâchée. Ces châssis posés forment une enceinte qui laisse entre les parois et la meule un espace suffisant pour le passage d'un homme; un de ces châssis est muni d'une porte par laquelle l'ouvrier peut entrer pour inspecter la meule. Les châssis ainsi montés forment une sorte de cône tronqué que l'on ferme au moyen d'un plateau de bois portant latéralement deux trappes par lesquelles la fumée s'échappe au commencement de l'opération; puis on les ferme, et les vapeurs sortent par une ouverture pratiquée au centre, à laquelle on adapte un conduit en bois qui les dirige dans une suite de tonneaux dans lesquels elles se condensent. Au moyen de cette disposition, le produit en charbon s'élève à 22 pour 100, et le charbon est de bonne qualité.

M. Baillet, inspecteur des mines, a proposé un autre procédé qui a été perfectionné par M. de la Chabeaussière : ce procédé est pratiqué depuis longtemps en Chine, avec la seule différence que M. de la Chabeaussière recueille les produits de la distillation au moyen de tonneaux disposés comme dans l'appareil précédent.

L'appareil est un fourneau cylindrique, en terre battue, creusé dans le sol ou élevé au-dessus : on le ferme par un couvercle en tôle que l'on pose ou enlève au moyen d'une grue. Ce couvercle est percé de plusieurs ouvertures à sa circonférence et d'une au centre : celle-ci sert à introduire les charbons enflammés, les autres à régler le tirage déterminé par des évents pratiqués dans le sol, ou au bas du cylindre, si le fourneau est en dehors. Les ouvertures pratiquées à la circonférence du couvercle sont presque toujours fermées.

Dans le four chinois, qui est toujours creusé dans le sol (*fig.* 52), il n'y a que trois évents : A, qui sont des canaux partant du niveau du sol, pénétrant jusqu'au fond du cylindre et se prolongeant un peu; c'est par là que l'on introduit les charbons enflammés. A la partie supérieure du couvercle on pratique une ouverture B, diamétralement opposée à l'un des évents : on y adapte un tuyau où l'on détermine le tirage par un feu d'appel au moment où l'on met les charbons

Fig. 52.

Digitized by Google

enflammés : on règle la marche du fourneau en fermant plus ou moins l'ouverture des évents. Le couvercle en fer est luté à poste fixe; les bûches sont placées perpendiculairement sur un premier lit de bûches posées à plat comme dans les meules. On obtient dans ce four 21 pour 100. Il serait facile d'adapter à ce four des appareils condensateurs, comme ceux des deux procédés précédents.

On trouve dans les *Annales des Arts*, t. V, un procédé de M. Brune, qui a donné des résultats confirmés par des expériences précises : il est surprenant de voir que jusqu'ici l'application n'en ait pas été généralisée; car c'est un perfectionnement peu dispendieux des meules simples.

On creuse une fosse d'un demi-mètre de profondeur et d'un diamètre égal à celui de la meule, et de même longueur, cette meule étant à base carrée; on pose en travers, sur le sol, des barres de fer destinées à supporter un plancher en feuilles de tôle épaisse, ou mieux de fonte : celles-ci pouvant avoir des feuillures, lorsque le plancher est disposé, on lute les joints avec un mélange d'argile et de sable, et l'on construit la meule comme dans les cas ordinaires, disposant entre les bûches du poussier de charbon provenant d'opérations précédentes. En avant de la fosse on a pratiqué une ouverture A qui permet d'y descendre (*fig.* 53). Les côtés ont de 4 à 5 mètres de long, et même plus, si l'on veut. Au milieu des trois autres côtés, on a pratiqué des ouvertures carrées B, B, B de 2 décimètres de côté et servant de cheminées, comme on le voit dans la *fig.* 53 *bis*, qui est le plan : les barres de fer *c*, *c*, *c*, *c*, qui servent à supporter le plancher en fonte, sont placées perpendiculairement à la direction AB.

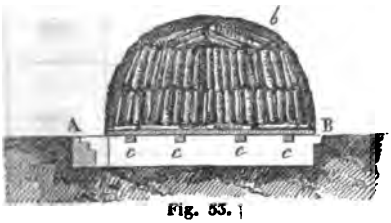
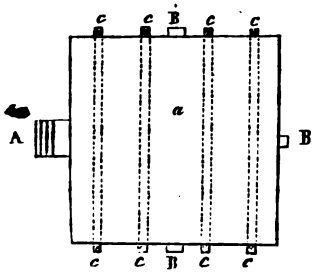


Fig. 53.



Fi. 53 *bis*.

Lorsque la meule est achevée, l'ouvrier descend dans l'ouverture A, et brûle six fagots successivement sous le plancher de fonte. Le tirage s'opère par les cheminées B, B, etc., et, au bout d'une heure, la masse de la meule est en combustion : on bouche à ce me-

Digitized by Google

ment les ouvertures A et B de la fosse; on ouvre des évents autour de la base de la meule; il faut avoir soin de les faire plus petits du côté du vent; et l'on pratique une légère ouverture au haut de la meule, qui demande d'ailleurs la même surveillance que les autres et les mêmes précautions pour la préserver d'un trop fort courant d'air, si le vent avait un peu de force.

L'expérience faite devant les commissaires du Conservatoire des arts et métiers comparativement entre une meule ordinaire et une autre montée d'après le système de M. Brune, a donné les résultats suivants.

Les meules contenaient chacune 8 stères de bois de chêne neuf, sans écorce, pesant 2,790 kilogrammes.

	CHARBON PRODUIT		DURÉE de l'opération.	CHARBON POUR 100 de bois.		POIDS du mètre cube de charbon en kilogrammes.
	en décimètres cubes.	en kilogrammes.		en volume.	en poids.	
Procédé de M. Brune.	6214	1196	40 heures.	77	31	193
id.	6119	1272	41½ heur..	76	33	206
Procédé ancien.	2982	578	45 heures.	37	15	195
Moyennes du procédé de M. Brune.	6162	1234	40¾ heur..	76½	32	200½

On a pensé que dans ces résultats il y avait exagération de produit, en raison de la qualité exceptionnelle du bois employé pour les expériences. Mais, comme la même qualité servait pour les deux systèmes, si les chiffres ne doivent pas être pris comme absolus, ils n'en sont pas moins de toute évidence comparatifs pour les rapports des résultats, et l'on voit que, comme rendement, le procédé de M. Brune donne plus du double en volume, et 2 ½ fois en poids. La dépense des six fagots de brindilles est d'ailleurs plus que compensée par la diminution de durée de l'opération, puisque les

Digitized by Google

temps sont à peu près comme 8 et 9. Ainsi l'on pourrait faire 9 opérations par le procédé de M. Brune, pendant qu'on en ferait seulement 8 par l'ancien procédé.

La qualité du charbon doit être au moins égale, puisque les densités sont sensiblement les mêmes; en outre, la carbonisation s'opérant plus généralement, on trouve moins de fumerons.

L'emploi du poussier de charbon pendant la construction de la meule n'est pas indiqué dans le procédé de M. Brune : c'est plus tard que Marcus Bull l'a employé. Il est évident que cette addition augmente la quantité des produits, puisque, dans les meules ordinaires, il fait monter le produit jusqu'à 21 ou 22 pour 100, au lieu de 15 à 18, qui est le maximum qu'elles donnent. Si par cette addition on obtenait une augmentation de produit dans le même rapport avec cette disposition, on arriverait à retirer du bois tout le charbon qu'il peut produire.

CARBONISATION DU BOIS PAR DISTILLATION.

Nous venons d'exposer tous les procédés au moyen desquels la carbonisation est obtenue sans tenir compte, sinon accidentellement, des produits volatils résultant de cette opération; il nous reste à décrire ceux, au contraire, dans lesquels la fabrication du charbon n'est, pour ainsi dire, qu'un produit secondaire dans quelques usines. Nous remettrons cependant à la partie organique de ce traité les détails relatifs aux produits de la distillation, nous contentant ici de les énumérer sommairement.

La distillation du bois, dans le but d'en retirer un vinaigre pouvant servir aux mêmes usages que celui du vin, a été établie primitivement par *Mollerat* aux environs de Dijon. Les appareils qu'il employait ont été modifiés et améliorés, mais le fond de l'opération est le même pour les produits distillés.

PROCÉDÉ DE M. SCHWARTZ.

Cet appareil, décrit dans les *Annales des mines*, tome XII, est une véritable meule contenue dans une sorte de four, dont les murs sont exclusivement en argile et sable sans traces de chaux : celle-ci serait dissoute par l'acide acétique produit. Ce genre de construction est sujet à se fendre, surtout à la voûte, qu'on doit souvent visiter afin de boucher immédiatement les fentes avec le même mélange de sable et d'argile.

Digitized by Google

Ce fourneau, dont on représente dans les *fig.* 54 et 54 *bis* deux coupes perpendiculaires l'une à l'autre, est composé d'une voûte A fermée aux deux extrémités par des murs verticaux; c'est dans cette espèce de chambre d'une capacité de 170 mètres cubes environ, que l'on entasse le bois à carboniser, de la même manière que dans les meules, au moyen des ouvertures B, B, etc., qui sont immédiatement bouchées hermétiquement. Lorsque l'opération est achevée, les mêmes ouvertures servent à retirer le charbon quand il est refroidi. Deux foyers C, C, opposés l'un à l'autre, dans lesquels on brûle une certaine quantité de bois pour opérer la carbonisation pendant tout le temps de sa durée : par ce moyen il n'arrive dans le fourneau que de l'air privé de la plus grande partie de son oxygène. Le tirage se fait par une cheminée D, dont l'aspiration est déterminée au commencement par un feu que l'on allume dans une ouverture E, qu'elle porte à sa base. La cheminée communique directement avec le système de tuyaux et de réfrigérants par lesquels passent les fumées. Celles-ci sortent du four par des tuyaux de fonte F placés au fond de l'espèce de gouttière qui est formée par le sol même du fourneau et dans l'axe de la longueur. Ces tuyaux sont ajustés dans d'autres tuyaux coudés G, G, terminés à la partie inférieure H, H par un tube-siphon au moyen duquel le goudron qui coule se réunit dans des baquets J, J; la partie supérieure des tuyaux coudés communique avec les réfrigérants K, K, qui occupent la longueur de trois des côtés du fourneau pour aboutir enfin à la cheminée, qui reçoit seulement le gaz.

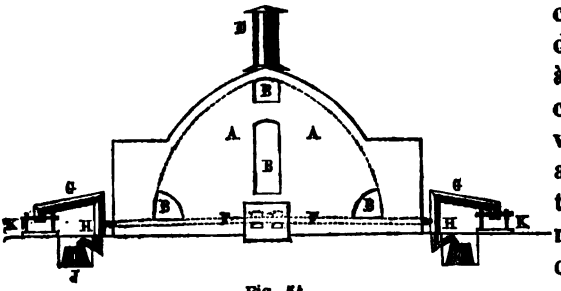


Fig. 54.

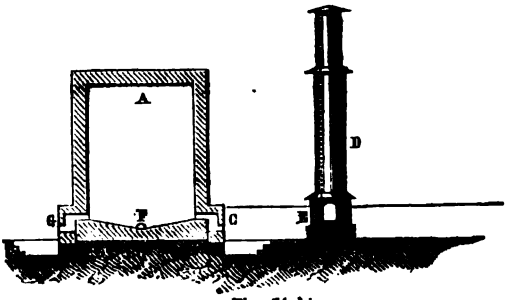


Fig. 54 *bis*.

Digitized by Google

L'opération est en activité pendant 48 heures. Les foyers consomment un dixième de la quantité de bois que l'on carbonise ; le charbon obtenu représente les 65 centièmes du bois en volume, tandis que les meules en fournissent au maximum les 50 centièmes.

En France on se sert en général, pour la fabrication du charbon de bois par distillation, d'appareils de plus petite dimension : on emploie des cornues cylindriques en tôle, dont les dimensions varient de 10 à 3 mètres cubes de capacité ; nous décrirons seulement l'appareil qui est le plus usité.

La cornue en tôle ou en fonte A (*fig.* 55 et 55 *bis*) a le plus souvent une capacité de 3 mètres cubes ; elle contient donc une corde de bois ; elle est ouverte par la partie supérieure à laquelle s'adapte un couvercle au moyen de boulons et d'écrous. Il est percé, au centre, d'une ouverture O qui sert au chargement de la cornue, et que l'on peut boucher ensuite hermétiquement. La cornue est percée à sa partie supérieure latérale d'un trou dans lequel s'adapte un serpentin D, par où les vapeurs se dégagent. Les diverses révolutions de ce serpentin sont entourées de manchons J, qui communiquent ensemble par les tubes K, K. Le manchon inférieur reçoit un courant constant d'eau froide par un tube E, surmonté d'un entonnoir L. L'eau parcourt ainsi tout le système de manchons, et s'écoule par l'orifice F, presque bouillante. Le serpentin D conduit les liquides condensés dans des cuves en bois G, G, qui communiquent ensemble ; les gaz non condensés sont conduits par le tube H dans le foyer B, dans

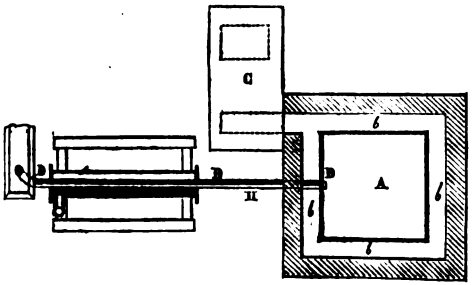


Fig. 55

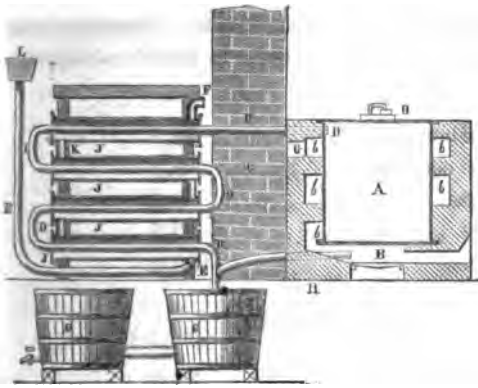


Fig. 55 *bis*.

Digitized by Google

lequel on ne fait de feu que pour commencer l'opération ; les gaz qu'on y conduit, étant enflammés, suffisent pour l'achever. Les gaz de la combustion, après avoir parcouru les carneaux qui sont pratiqués au-dessus du foyer autour de la cornue, s'échappent par la cheminée C. On brûle un stère de fagots ou de menu branchage. Lorsque la combustion est terminée, on laisse refroidir le charbon pendant six heures, puis on le retire par une porte latérale pratiquée à la partie inférieure. Une corde de bois de sapin produit dans ces cornues 660 kilogrammes de charbon.

Par ce procédé on a le maximum de charbon, mais il est d'une qualité inférieure, et se vend à plus bas prix ; il a moins de densité.

Dans quelques usines où l'opération se fait sur une plus grande échelle, la cornue est de même un cylindre en tôle forte, mais d'une capacité de 10 mètres cubes, le fourneau est cylindrique. La cornue est enlevée, après chaque opération, au moyen d'une grue, et remplacée immédiatement par une autre ; de cette manière il n'y a, pour ainsi dire, aucune interruption dans le travail.

Ébelmen a déterminé les phénomènes qui se passent dans la carbonisation du bois par les procédés des meules et de la distillation.

Dans les meules il se forme des produits liquides, identiques avec ceux qu'on obtient par la distillation. Lorsque la fumée est blanche, elle contient en volume :

Acide carbonique.	26,7
Oxyde de carbone.	9,7
Hydrogène.	9,9
Nitrogène	53,7
	100,0

La fumée claire et transparente contient :

Acide carbonique.	22,6
Oxyde de carbone.	5,7
Hydrogène.	12,3
Nitrogène.	59,4
	100,0

Dans la première période, les liquides correspondant à 1 litre de gaz sec pèsent 1gr,03 ; dans la seconde, ils pèsent seulement 0gr,531.

Digitized by Google

Lorsque la carbonisation s'opère en vase clos, les gaz de la première période contiennent :

Acide carbonique.	44,9
Oxyde de carbone.	36,8
Hydrogène.	16,8
Nitrogène et perte.	1,5
	100,0

A la fin de l'opération, ces gaz contiennent :

Acide carbonique.	29,2
Oxyde de carbone.	24,9
Hydrogène.	44,2
Nitrogène et perte.	1,7
	100,0

Ébelmen a supposé avec raison que l'air atmosphérique qui pénètre dans les meules ne produit que de l'acide carbonique, et que tout l'oxyde de carbone est le résultat de la réaction des éléments du bois; or, en supprimant cet acide qui a le même volume que l'oxygène de l'air, et le nitrogène qui provient de la même source, on arrive ainsi à la composition suivante pour la première période, c'est-à-dire pendant le dégagement des fumées blanches et épaisses :

Acide carbonique. . .	12,6	ou pour 100	39,1
Oxyde de carbone. . .	9,7		30,0
Hydrogène.	9,9		30,9
	32,2		100,0

Pour la seconde période, quand les fumées sont claires, on a :

Acide carbonique. . .	7,0	28,0
Oxyde de carbone. . .	5,7	22,8
Hydrogène.	12,3	49,2
	25,0	100,0

La composition de ces gaz, au moins dans la seconde période est, comme on le voit, sensiblement la même que celle de la période correspondante dans la distillation : d'où Ébelmen conclut que dans la carbonisation en meules sa supposition est exacte, c'est-à-dire que l'air qui y pénètre par les évents ne produit que de l'acide carbonique, qu'il doit ainsi agir sur le charbon déjà formé de préférence, et qu'il est sans action sur les produits de la distillation. La carbonisation commençant par le centre à la partie supérieure, et gagnant de

Digitized by Google

proche en proche, la partie incandescente forme ainsi un entonnoir, ou plutôt un cône renversé qui augmente jusqu'à ce qu'enfin la combustion gagne le fond de la meule. La production des vapeurs absorbant une énorme quantité de chaleur qui devient latente, le charbon ne peut atteindre une température assez élevée pour décomposer l'acide carbonique formé pour produire de l'oxyde de carbone.

Toutes ces données, d'une grande importance, sont tirées d'expériences directes sur une meule de 30 stères de bois, qui a été démontée quand la carbonisation était à moitié opérée : on en a enlevé la moitié pour voir, par la coupe verticale (*fig.* 56), comment l'opération se passait. Par le cône central renversé AB, qui seul était carbonisé, les parties de bois les plus voisines, plus ou moins desséchées, présentaient un commencement de carbonisation.

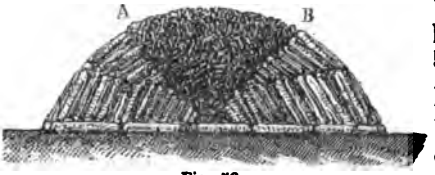


Fig. 56.

Ces résultats montrent l'importance du rôle que joue l'intervention du poussier de charbon intercalé parmi les bûches, dans le procédé de Marcus Bull.

Nous avons vu que, quand la carbonisation s'opérait à une basse température, le charbon était brunâtre, et non pas noir : on le désigne alors sous le nom de *charbon roux*. Il retient une plus grande quantité d'hydrogène que celui qui est noir ; on le prépare toujours ainsi pour la fabrication de la poudre, et l'on choisit en outre les bois les plus légers, le peuplier, la bourdaine.

On n'est jamais certain de l'obtenir de cette manière dans les meules ni par les procédés de distillation ordinaire ; mais, l'observation ayant montré que la carbonisation s'opérait même à la température de + 250°, on a essayé de le fabriquer en renfermant le bois dans des cylindres dans lesquels on fait passer de la vapeur d'eau surchauffée à cette température. Les expériences faites dans ce but à la poudrerie du Bouchet ont parfaitement réussi. Nous reviendrons sur ce sujet en parlant de la fabrication de la poudre.

On trouve dans le commerce des charbons obtenus de divers végétaux, et qui sont employés comme couleurs et comme crayons. Celui qui est obtenu au moyen du liége est nommé *noir d'Espagne ;*

Digitized by Google

celui du sarment de vigne, *noir de vigne ;* les noyaux de pêche donnent le *noir de pêche ;* les jeunes branches de fusain donnent les crayons servant à faire les esquisses ou la sauce qu'on emploie pour ombrer à l'estompe : c'est ainsi que l'on nomme le crayon de fusain appliqué en couche épaisse sur une feuille de papier, pour le prendre ensuite avec les estompes.

Ces divers charbons se préparent toujours dans des creusets de terre dont on lute le couvercle, excepté dans la partie qui correspond au bec du creuset pour laisser une issue aux gaz.

Les bois qui servent à la production du charbon contiennent des matières terreuses et salines constituant les cendres ; ces mêmes matières se retrouvent dans le charbon en plus grande quantité proportionnellement. On ne peut donc ainsi se procurer du carbone pur. Il faut, pour parvenir à ce résultat, décomposer à vase clos certaines matières organiques, soit volatiles, sois susceptibles d'être purifiées par cristallisation, les huiles essentielles, le sucre.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'essence de térébenthine à travers un tube de porcelaine très-étroit, AB, que l'on chauffe au rouge blanc (*fig.* 57), l'essence est placée dans un petit matras *c*. Dès que le tube est au rouge, on fait passer lentement la vapeur à travers, en chauffant doucement le matras ; les gaz résultant de la décomposition se dégagent par le tube abducteur D, et l'on peut les recueillir ou les enflammer. La portion de vapeur qui est en contact avec le tube se décompose en carbone qui s'y attache, et en hydrogène qui passe avec l'essence qui a échappé à la décomposition. Le charbon que l'on retire du tube est du carbone pur. C'est au moyen d'une réaction de ce genre que le charbon des cornues à gaz se produit. Par ce procédé on ne peut obtenir que des quantités très-petites de charbon, et on ne fait l'expérience que pour montrer l'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène.

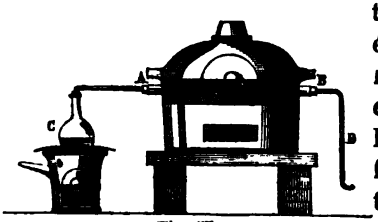


Fig. 57.

Dans les arts, on prépare du carbone presque pur sous la forme de *noir de fumée*, par la combustion incomplète de toute substance qui brûle avec une flamme fuligineuse ; toutes les substances qui sont dans ce cas ne donnent pas des noirs de même qualité, et le commerce les distingue par des dénominations particulières.

Le noir de fumée n'est jamais du carbone pur ; celui qui l'est le

Digitized by Google

moins est certainement celui qui provient de la combustion de la houille; le plus pur est produit par la combustion des huiles ou des graisses communes ou de la cire. Braconnot a donné l'analyse d'un noir de fumée dont il n'a pas indiqué l'origine, mais qui, par le nombre et la nature des substances étrangères, doit faire penser qu'il provenait de la houille : voici les résultats obtenus :

Carbone	79,1
Matière résineuse	5,3
Bitume	1,7
Ulmine	0,5
Sulfate d'ammoniaque	3,3
Sulfate de potasse	0,4
Sulfate de chaux	0,8
Phosphate de chaux et de fer	0,3
Chlorure de potassium, trace	»
Sable siliceux	0,6
Eau	8,0
	100,0

Ces résultats montrent que, pour en retirer du carbone pur du noir de fumée, il faut traiter ce dernier par l'alcool pour dissoudre les matières résineuses et le bitume, puis par l'acide chlorhydrique pour dissoudre les phosphates, par la potasse pour enlever l'ulmine, enfin laver pour dissoudre les sels solubles existant ou formés par l'intervention des réactifs et calciner : on aura enlevé de cette manière tout ce qui est étranger, sauf le sable siliceux, qu'il n'y a pas moyen de dissoudre.

Le noir de fumée de la houille s'obtient dans une grande chambre voûtée B (*fig.* 58), en avant de laquelle se trouve un long canal en briques A servant de foyer et légèrement incliné pour faciliter le tirage. En avant de ce foyer on pratique un fossé dans lequel on fait tomber le coke pour le remplacer par de la houille. L'orifice du foyer est fermé à moitié de sa hauteur par un mélange d'argile et de sable reposant sur une traverse de fer C. Cette diminution de l'orifice a pour objet d'empê-

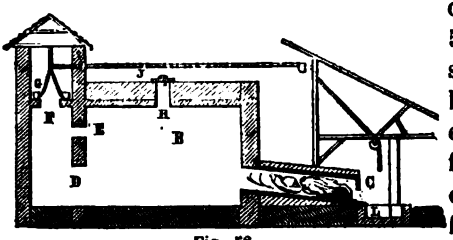


Fig. 58.

Digitized by Google

cher l'entrée d'une trop grande quantité d'air qui consumerait une partie du noir. L'extrémité de la chambre opposée au foyer est percée de deux ouvertures D, E, qui communiquent avec deux plus petites chambres superposées où le noir le plus fin vient se déposer : la petite chambre supérieure communique avec celle qui est au-dessous par une ouverture circulaire F pratiquée dans le plancher au-dessus duquel est suspendu un cône en canevas G soutenu par une corde et maintenu solidement au-dessus du trou. Les gaz, en se tamisant à travers ce cône, y déposent le peu de noir qui serait encore entraîné : au milieu de la voûte de la chambre B, on a pratiqué une ouverture H, qui est fermée pendant l'opération avec une plaque J. Lorsque le sac de canevas G est trop chargé de noir de fumée, le tirage ne se fait plus convenablement; l'ouvrier qui est au fourneau tire la corde qui le soutient et qui aboutit auprès de lui, et secoue le sac pour en détacher le noir, qui tombe dans la petite chambre qui est au-dessous. Lorsque la houille est transformée en coke, l'ouvrier fait tomber celui-ci dans le fossé L, pratiqué en avant et charge le fourneau de nouveau. Les murs des chambres sont tapissés de toiles grossières sur lesquelles une partie du noir s'attache. [Il y a toujours plusieurs fours dans un même massif.

On charge le fourneau avec sept kilogrammes de houille à la fois : lorsqu'elle est bien allumée, l'ouvrier l'étale avec un rable. On renouvelle les chargements au besoin pendant vingt jours : il faut alors ramasser le noir de fumée, dont la couche déposée a de 70 à 90 centimètres d'épaisseur, mais il faut avant fermer l'ouverture du foyer, et l'on découvre l'ouverture H; on rassemble le noir en un seul tas, sans quoi le noir pourrait s'enflammer. Quand les murs de la chambre sont refroidis, on place le noir dans des sacs de toile que l'on vide dans un magasin, pavé de crainte d'incendie; on le tamise pour le renfermer dans d'autres sacs où il est comprimé. Par ce procédé on obtient 33 kilogrammes de noir de fumée et 500 kilogrammes de coke, en brûlant 1,000 kilogrammes de houille. (Mémoire de M. Duhamel, *Ann. des mines*, t. X.)

La fabrication du noir de fumée par la combustion des résines et du goudron se fait dans des chambres cylindriques A, tapissées de toiles ou de peaux de mouton, auxquelles le noir produit vient s'attacher : cette chambre est terminée par un toit conique auquel est suspendu un cône en tole B, ayant une petite ouverture au sommet pour que le tirage puisse s'opérer, la base du cône rasant

Digitized by Google

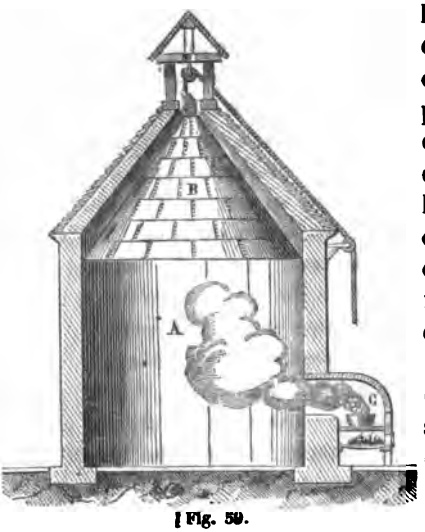


Fig. 59.

les parois de la chambre; ce cône est suspendu par une corde qui passe dans une poulie (*fig.* 59); l'extrémité de cette corde arrive auprès du foyer, ce qui permet à l'ouvrier de le faire descendre quand il le juge nécessaire pour détacher le noir adhérent aux toiles, et pour le remonter ensuite. La résine est placée dans une chaudière de fonte C, posée sur un foyer indépendant de la chambre. Cette résine ou le goudron s'enflamme spontanément quand la température est assez élevée. Une petite ouverture correspondant à la partie supérieure de la chaudière laisse passer l'air nécessaire à la combustion. Le noir de fumée produit par ces matières est de meilleure qualité que celui donné par la houille, et son prix est plus élevé.

On nomme *noir de lampe* un noir de fumée qui s'obtient en brûlant dans des lampes des huiles de diverses qualités. On place un cône en métal au-dessus de chaque lampe renfermée dans une boîte où l'air n'arrive pas en quantité suffisante pour brûler tout l'hydrogène. Le noir se dépose en quantité considérable : de temps en temps on enlève les cônes, et l'on en fait tomber le noir avec une barbe de plume. Cette préparation se fait sur une grande échelle en Chine, pour la fabrication de l'encre qui nous arrive en bâtons. On ne se sert pas de lampes, mais d'une sorte de pots dans lesquels on place cinq ou six mèches. On sépare avec soin le noir qui se détache facilement de celui qui adhère à la tôle, et qui, moins fin, sert à la fabrication de l'encre plus commune.

Le noir de fumée n'est pas pur, même lorsqu'il provient de la combustion des huiles ou des essences et des résines : il contient toujours des matières résineuses qui nuisent à la qualité de quelques-unes des matières aux préparations desquelles il sert, à l'encre d'imprimerie entre autres.

Pour purifier ce noir, on le tasse dans un creuset : on pose le cou-

Digitized by Google

vercle qu'on lute avec soin, et l'on chauffe au rouge. On détruit ainsi cette résine. Le noir qui provient de la combustion de l'essence de térébenthine est le plus pur : on en prépare aussi d'une qualité supérieure en brûlant de la cire.

AUTRE FABRICATION DU NOIR DE FUMÉE, DIT NOIR DE LAMPE.

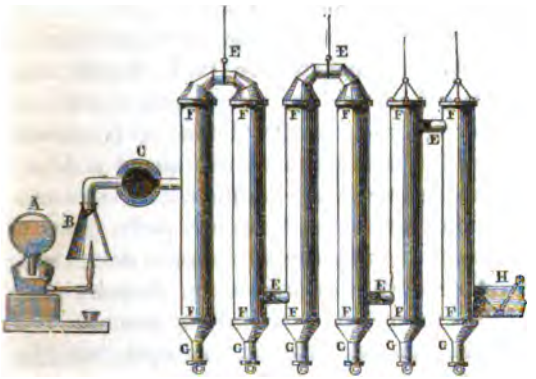


Fig. 59 bis.

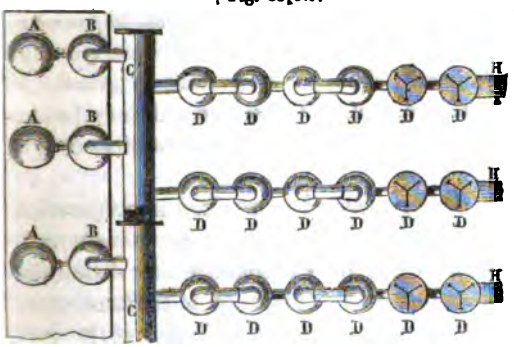


Fig. 59 ter.

Dans des lampes à niveau constant A (*fig.* 59 *bis* et 59 *ter*), on brûle des huiles de mauvaise qualité, auxquelles on mélange souvent des graisses communes : la lampe, n'étant pas à double courant de flamme, produit beaucoup de noir de fumée; la flamme est au-dessous d'une sorte d'entonnoir B, et passe par un tuyau coudé dans un gros tube horizontal C en tôle, communiquant avec une sorte de sacs en toile forte et serrée, D, D, qui ont 8 mètres de haut et 90 centimètres de diamètre; ils communiquent par des tuyaux en tôle E, ajustés à des anneaux en tôle également, F, F, qui maintiennent les sacs ouverts. Chaque série de sacs est terminée par un canal rectangulaire H, communiquant avec une cheminée. A la partie inférieure de chaque sac se trouve un entonnoir G, G, fermé par un bouchon.

Le tube horizontal C est destiné à refroidir la fumée. La cheminée qui est commune est munie d'un registre pour régler le tirage.

Digitized by Google

Le noir du premier et même du second sac est souvent humide : on le met à part ; celui des derniers est le plus fin.

Pour détacher le noir qui adhère en flocons à la toile, on frappe les sacs avec une baguette, et sous l'entonnoir que l'on débouche on place un récipient.

Lorsqu'on veut obtenir du charbon pur dans les laboratoires, on le retire du sucre qui, étant susceptible de cristalliser, peut être purifié de tous les corps étrangers que le raffinage aurait pu y laisser, surtout en le dissolvant dans l'alcool anhydre. On le chauffe dans un creuset de porcelaine qui ne doit être rempli qu'à moitié : on chauffe doucement d'abord ; car la matière fondue se boursoufle considérablement ; on n'élève la température que quand le boursouflement a cessé. Avant d'opérer la carbonisation, il faut s'assurer de la pureté du sucre ; pour cela on en brûle une petite quantité dans un creuset de platine : il ne doit pas rester de traces de cendres.

Le noir de fumée est employé à la préparation de noirs pour peinture commune, en le broyant, soit avec de l'eau gommée, soit avec de l'huile de lin ; mais pour les tableaux, l'aquarelle, etc., les noirs sont préparés avec les noirs de pêche, de vigne, d'ivoire, etc. Ces divers charbons doivent être réduits en poudre aussi impalpable que possible, puis broyés à la molette avec les matières que l'on doit y incorporer. Maintenant, dans les opérations en grand, le mélange s'opère au moyen de cylindres. On est obligé de faire passer souvent la matière jusqu'à ce que les pâtes soient aussi fines et homogènes que possible.

Le noir de fumée sert, ainsi que nous l'avons dit, à la préparation de l'encre, qui est connue dans ce pays de temps immémorial. On la prépare dans des mortiers ; on y emploie le noir de lampe, de la colle de peau en dissolution dans l'eau ; on la parfume avec le musc ou quelque eau odorante ; on pile jusqu'à ce que le mélange, étant parfait, soit devenu en consistance de pâte. C'est alors qu'on coule la matière dans des moules, on y imprime ensuite des caractères avec des cachets : ces caractères sont peints ou dorés. On laisse ensuite sécher spontanément, à l'ombre d'abord, puis au soleil.

On apporte un grand soin au choix du noir de fumée convenant à chaque qualité d'encre que l'on veut fabriquer.

On en fabrique depuis longtemps déjà en Europe ; mais, soit que l'on n'apporte pas autant de soin au choix ou à la préparation du noir, ou que l'on ne s'y donne pas la peine de broyer aussi longtemps

Digitized by Google

et avec autant de précautions qu'en Chine, l'encre française est en général loin d'avoir la même qualité.

L'encre d'imprimerie s'obtient aussi avec le noir de fumée ; mais, lorsqu'on ne calcine pas préalablement ce noir, elle a toujours une teinte plutôt brune que noire. Pour fabriquer cette encre, on prépare d'abord ce que l'on nomme le *vernis*. C'est de l'huile de lin que l'on cuit de manière à la réduire au point d'avoir la consistance de la térébenthine, à peu près. Quelques fabricants, au moment où la cuisson est presque achevée, mettent le feu à l'huile et recouvrent la chaudière d'un couvercle ; ce vernis froid est mélangé avec le noir calciné, auquel on ajoute, soit du bleu de Prusse, soit de l'indigo pour lui donner un reflet bleu. Le mélange doit être opéré avec le plus grand soin : il s'opère à la molette ou au moyen de cylindres. Quelques fabricants ajoutent à l'huile, pendant qu'elle cuit, pour former le vernis, des croûtes de pain grillées, des oignons. Des essais comparatifs, faits pour juger de l'effet produit par ces additions, ont montré qu'elles ne donnaient aucune qualité spéciale au vernis ; sa qualité dépend : 1° de celle de l'huile ; 2° de sa cuisson plus ou moins convenable. Car c'est surtout de ce dernier point que dépend la manière dont l'encre se compose sur le papier. Si le vernis n'est pas fait convenablement, il laisse une auréole jaunâtre plus ou moins étendue, ce qu'il faut éviter avec le plus grand soin. Une encre bien faite ne doit donc pas laisser d'auréole quand on en fait couler un trochisque sur le papier, et doit laisser en l'air une pointe qui se recourbe en crochet sans que la masse s'étale.

Les Anglais, qui pendant longtemps ont pris leur encre d'imprimerie en France, sont parvenus à fabriquer une encre ayant un reflet bleu et métallique qui passe pour supérieur. Un fabricant français est enfin arrivé aux mêmes résultats ; mais cette encre, quoique plus recherchée, surtout pour la gravure, n'est pas d'un noir aussi beau que les bonnes encres généralement fabriquées à Paris.

La préparation du vernis est l'opération difficile de cette fabrication. Les huiles de lin nouvelles, quand on veut les cuire, sont sujettes à monter tout d'un coup avec tant de violence, que l'on a bien de la peine à éviter que la matière ne passe par-dessus la chaudière ; ce qui souvent a produit les incendies. Il est probable que cela tient à ce qu'alors la matière est humide ; car, lorsqu'elle est vieille et que l'eau a pu se déposer, cet accident ne se présente pas : c'est ce qui résulte des observations que nous avons pu faire par suite de nombreux essais sur cette fabrication.

Digitized by Google

CHARBON VÉGÉTAL MOULÉ, OU CHARBON DE PARIS.

Ce charbon est le résultat de l'agglomération de divers charbons pulvérulents qui étaient en grande partie perdus. Cette nouvelle industrie a été fondée par M. Papelin-Ducarre.

Les matières que l'on emploie sont : les poussiers de charbons de bois et de tourbes, le charbon de brindilles des forêts, la tannée.

On broie ces matières, humectées de 8 à 10 pour 100 d'eau, en les faisant passer entre des cylindres cannelés et hérissés de pointes taillées en diamant, tournant en sens inverse, l'un des cylindres ayant une vitesse double de celle de l'autre, puis entre deux cylindres unis qui achèvent le broyage.

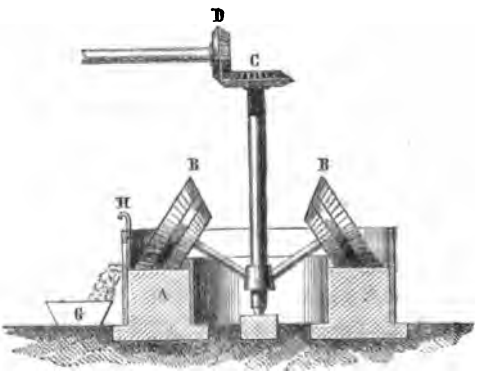


Fig. 60.

On verse la matière pulvérulente ainsi obtenue dans une auge circulaire A, A (*fig.* 60), dans laquelle circulent deux meules coniques et cannelées en fonte, B,B ; elles reçoivent le mouvement par un arbre vertical portant en haut une roue conique dentée C, commandée par un pignon D.

Une charrue E (*fig.* 60 *bis*) suit les meules et renouvelle les surfaces du charbon ; on ajoute 38 à 40 litres de goudron provenant des usines à gaz, pour 100 kilogr. de charbon. Les meules mélangent les matières de manière à produire une pâte homogène très-épaisse. Lorsque cette opération est achevée, on abaisse le racloir F, qui fait tomber la pâte dans un récipient G, en levant la coulisse H.

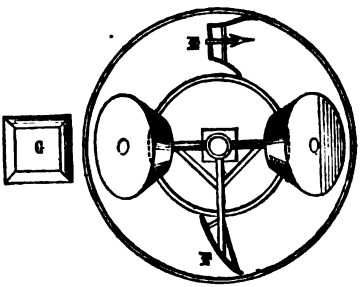


Fig. 60 *bis*.

Cette pâte est ensuite moulée en cylindres au moyen d'une machine inventée par M. Papelin : elle est composée de plusieurs pistons qui la compriment dans des cavités cylindriques d'une pièce de fonte. Un homme et quatre femmes, servant une de ces machines,

Digitized by Google

peuvent confectionner 150 hectolitres de ces cylindres en un jour.

Les cylindres, au sortir des meules, sont placés dans des paniers et mis dans un séchoir aéré où ils sèchent spontanément pendant deux ou trois jours, ce qui leur donne plus de consistance.

La carbonisation s'opère dans des fours à doubles moufles : la *fig.* 61 est la coupe verticale, et la *fig.* 61 *bis* le plan. Les moufles A, A sont en briques de bonne qualité et bien cimentés; ils sont chauffés par un foyer B. Les produits de la combustion enveloppent les moufles en circulant entre eux et les carneaux C et D, et reviennent en avant dans les carneaux E, E, et de là par les ouvreaux *f*, *f*, dans les conduits inférieurs *g*, *g*, dans une cheminée traînante commune qui les conduit sous un générateur pour utiliser la chaleur perdue qu'ils emportent.

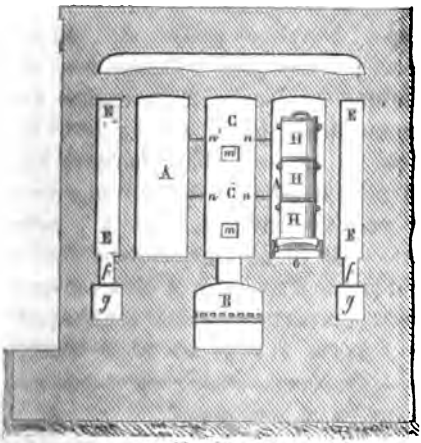


Fig. 61.

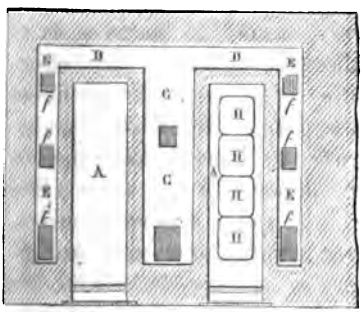


Fig. 61 *bis.*

Les cylindres moulés, qui ont 12 centimètres de long sur 4 de diamètre sont placés dans des caisses en tôle H, H. On dispose 24 de ces caisses sur quatre rangs, et trois en pile, sur de petits chariots G, que l'on enfourne au moyen d'un chemin de fer. Les portes sont en fonte doublée de briques; on lute les joints avec de l'argile. Les carbures d'hydrogène qui se dégagent passent par de petits carneaux *n*, *n*, et s'enflamment; ils suffisent, une fois que le four est porté au rouge, pour achever la carbonisation, qui dure environ 12 heures. On vide un moufle toutes les 6 heures; ce qui fait que l'opération est continue, et qu'il n'y a pas de chaleur perdue. On s'assure que la carbonisation est finie dans un moufle, au moyen de regards *m*, *m'*, qu'on ouvre momentanément.

Digitized by Google

Lorsqu'on a défourné un moufle, on lute les joints des couvercles des caisses H pour éviter une combustion partielle. Il faut 6 à 8 heures pour refroidir les caisses; au bout de ce temps on les vide.

CARBONISATION DES BRINDILLES.

On obtient enfin un produit d'un bon emploi en carbonisant les brindilles, menus bois, élagages, bruyères, genêts, etc., qui jusqu'ici avaient peu d'emploi. On opère dans des fours en brique enveloppés d'une épaisse maçonnerie en moellons (*fig.* 62, coupe; *fig.* 62 *bis*, plan). Ils ont 2 ½ mètres de long, la même hauteur, et 1 ½ mètre de large. A la partie supérieure se trouve une ouverture A,A de 1 ¼ mètre dans un sens et de 75 centimètres dans l'autre; elle est garnie d'un cadre et d'un couvercle en fonte. A la partie inférieure est une porte B, de 1 mètre de large sur 40 centimètres de haut. On réunit ordinairement quatre de ces fours en un seul massif.

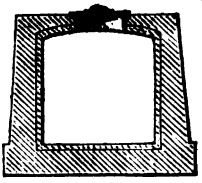


Fig. 62.

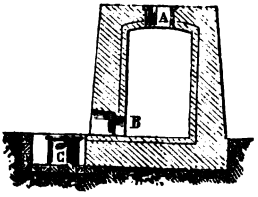


Fig. 62 *bis*.

Pour commencer l'opération, on brûle dans les fours de mauvais débris ligneux, et l'on ajoute ensuite 25 bourrées de 10 kilogrammes chaque par l'ouverture supérieure, puis par-dessus une pelletée de braise incandescente : il sort une épaisse fumée. On lute la porte du bas : après 3 heures, on ajoute 5 autres bourrées, puis autant d'heure en heure, jusqu'à ce qu'on en ait mis 50. Dès que la fumée cesse, on bouche l'ouverture supérieure, dont on lute le couvercle. On ouvre la porte inférieure; l'on fait tomber le charbon dans des étouffoirs C, et l'on recommence immédiatement une nouvelle opération, sans avoir besoin d'employer de braise incandescente. Chaque fournée dure 7 ½ heures : on en peut faire 3 en 24 heures, et l'on retire de 1,500 kilogr. de bourrées 450 kilogr. de charbon ou 30 pour 100. Ce charbon ne peut être employé que pour fabriquer du charbon moulé.

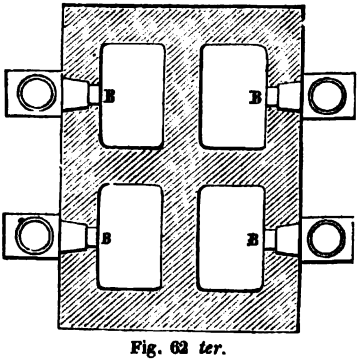


Fig. 62 *ter*.

Digitized by Google

Le charbon de Paris laisse une plus grande quantité de cendre que le charbon de bois; il brûle à peu près comme celui de tourbe, et est d'un très-bon usage domestique et pour les laboratoires.

CHARBON ANIMAL.

Ce charbon, nommé aussi *noir animal*, possède des propriétés décolorantes beaucoup plus énergiques que celles du charbon de bois. Celui qui est le plus généralement employé dans les arts provient de la carbonisation des os, au moyen desquels on peut avoir le noir en poudre ou en grains, à volonté. Toute matière animale donne par sa calcination en vase clos un charbon décolorant et désinfectant, mais tous retiennent des produits nitrogénés, à moins qu'ils n'aient été calcinés avec de la potasse ou de la soude : ce charbon acquiert alors la propriété de décolorer beaucoup mieux que tout autre. On attribue la puissance décolorante supérieure du charbon animal à son plus grand état de division. Cela est vrai pour les os : ceux-ci contiennent une quantité énorme de matières terreuses qui, écartant les molécules de charbon, doivent le diviser davantage; mais le charbon qui provient du sang calciné avec la potasse n'est pas dans le même cas; et celui qui résulte du lessivage de cette matière, et qui n'est pas dans le même cas, est celui chez lequel cette propriété est la plus développée. Cependant quelques lignites et surtout quelques schistes bitumineux, étant carbonisés, donnent un produit dans lequel ce pouvoir est sensiblement égal à celui du charbon d'os. On a remarqué que, si le charbon avait de l'éclat, il n'avait pas de propriété décolorante sensible; le meilleur est celui qui est le plus mat.

M. Bussy, qui a fait un travail remarquable sur l'efficacité des divers charbons sous ce point de vue, a donné le tableau suivant :

Digitized by Google

ESPÈCE DE CHARBON; QUANTITÉ de 1 gramme à 18 grains ½.	Décolore une dissolution d'indigo, qui contient $\frac{1}{100}$ de son poids d'indigo par litre (1).	Décolore un sirop composé d'une partie de sucre brut et de vingt parties d'eau par litre.	Décoloration relative de l'indigo.	Décoloration relative du sirop.
Sang brûlé avec du carbonate de potasse	1,6	0,18	50	20
Sang brûlé avec de la craie	0,57	0,10	18	11
Sang brûlé avec du phosphate de chaux	0,38	0,09	12	10
Colle brûlée avec du carbonate de potasse	1,15	0,14	36	15,5
Blanc d'œuf brûlé avec la même substance	1,08	0,14	34	15,5
Gluten brûlé avec la même substance	0,34	0,08	10,6	8,8
Charbon d'acétate de potasse	0,18	0,04	5,6	4,4
Charbon de carbonate de soude, réduit par le phosphore	0,38	0,08	12	8,8
Noir de fumée non brûlé	0,128	0,03	4	3,3
Noir de fumée brûlé avec du carbonate de potasse	0,55	0,09	15,2	10,6
Charbon d'os, après l'extraction de la terre des os par un acide et la combustion avec la potasse	1,45	0,18	45	20
Charbon d'os traité par un acide	0,06	0,015	1,87	1,6
Huile brûlée avec le phosphate de chaux	0,064	0,017	2	1,9
Cendre d'os (noir d'os tiré d'une fabrique de sel ammoniac)	0,032	0,009	1	1

MM. Bussy, Payen et Pelletier ont publié (*Journal de Pharmacie*, t. VIII) des mémoires importants sur les propriétés et les usages du charbon animal.

Le charbon animal sert, par suite de ses propriétés, pour décolorer beaucoup de substances végétales employées tant dans

(1) Pour faire ces expériences, on a mis un gramme de charbon dans un petit matras de verre, et l'on y a versé peu à peu, par petites quantités à la fois, la liqueur tiède qu'on voulait examiner; puis on a bien agité le mélange, et l'on a continué de même jusqu'à ce que la couleur cessât de disparaître.

Digitized by Google

l'économie domestique que dans les arts et la pharmacie : la fabrication du sucre en absorbe à elle seule beaucoup plus que toutes les autres industries. Cette propriété décolorante n'est pas connue depuis un temps bien long : sa découverte est attribuée à Lewitz : ce n'est que vers 1816 ou 1817 que l'application en a été faite en grand. C'est cette découverte qui a rendu possible la fabrication du sucre de betteraves en concurrence avec celui des colonies.

La préparation du noir animal s'opère de deux manières, soit par distillation pour tirer parti des produits ammoniacaux résultant de l'action de la chaleur sur la matière nitrogénée, soit en perdant ces produits, et n'utilisant que les gaz qui par leur combustion déterminent la carbonisation, comme pour la distillation du bois.

Dans le premier procédé, le produit principal est le charbon, les produits ammoniacaux sont secondaires. Cette opération a subi la même révolution que le traitement du chlorure de sodium par l'acide sulfurique. En effet, à l'usine de Javelle, où cette opération s'est faite, c'était pour les produits ammoniacaux seulement : on jetait le charbon qui a formé en partie le remblai de la berge; maintenant on ne jette rien, et le charbon est l'objet principal.

Cette distillation s'opère dans des cylindres de fonte auxquels sont adaptés des tuyaux de 5 à 6 centimètres de diamètre, par lesquels les vapeurs s'échappent pour arriver dans des appareils réfrigérants, les gaz revenant dans le foyer pour y être brûlés. Dans les cylindres on place les os concassés, que l'on a préalablement traités par l'eau bouillante pour en retirer la graisse qui a une valeur assez grande, et qui nuirait d'ailleurs plutôt qu'elle ne servirait pendant la distillation. Cette distillation dure de trente à trente-six heures; lorsqu'elle est achevée, on ouvre les cylindres pour en retirer les os charbonnés, qu'on fait tomber dans un étouffoir : on recharge immédiatement les cylindres pour qu'il n'y ait pas de chaleur perdue.

Dans le second procédé, les os dégraissés sont placés dans des marmites de fonte cylindriques, à fonds plats, de même diamètre et pouvant être superposées; on les empile de manière à former plusieurs colonnes dans un four cylindrique, au bas duquel on fait un feu de bourrées pour commencer la réaction : les chaudières du bas produisent bientôt des gaz qui s'enflamment, et la chaleur qui en résulte détermine la réaction dans les marmites qui sont au-dessus; et ainsi, de proche en proche, la décomposition s'opère

Digitized by Google

jusqu'au haut des piles. Les chaudières se servant mutuellement de couvercles, les dernières seules en ont un spécial. Lorsque l'opération est achevée, on laisse refroidir le tout avant de retirer les charbons, qui, dans ce procédé comme dans le premier, ont conservé la forme des os.

Le charbon provenant de la calcination des os contient une grande quantité de matières étrangères qui sont principalement du phosphate et du carbonate de chaux; ce charbon en contient moyennement 66 pour 100, et ne pourrait servir à décolorer les liquides acides, parce qu'on y introduirait des sels calcaires; on est forcé, pour ces décolorations, de dissoudre préalablement ces sels au moyen de l'acide chlorhydrique que l'on verse sur la poudre de charbon, mise en bouillie par un peu d'eau; au commencement de la réaction, il se produit une vive effervescence due à la décomposition du carbonate, puis l'acide agit sur le phosphate qu'il dissout à son tour, après vingt-quatre heures d'action; les sels calcaires sont tous dissous, si l'on a mis une suffisante quantité d'acide. On verse alors de l'eau bouillante sur le mélange, et on le jette sur une toile pour filtrer la liqueur et laver ensuite le dépôt resté sur la toile avec de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, puis avec l'eau distillée jusqu'à ce que celle qui passe ne se trouble plus par l'ammoniaque et ne rougisse plus le papier de tournesol.

Le charbon ainsi purifié peut servir à établir par comparaison la valeur du charbon animal du commerce, en essayant les quantités de chacun d'eux qu'il faut employer pour décolorer des quantités égales d'un même liquide. Il faut se souvenir qu'une partie de noir animal lavé à l'acide représente trois parties de ce noir non lavé; si ce noir n'est pas mélangé de corps étrangers, il ne faut plus que trois fois ce poids : d'après la quantité en plus qu'il faut employer, on conclut sa valeur réelle.

Le noir animal est employé comme couleur sous le nom de *noir d'ivoire*. Dans ce cas, il faut le broyer excessivement fin, en le mêlant avec de l'eau dans des moulins à couleur. On prolonge l'action jusqu'à ce que l'on soit arrivé au degré convenable de ténuité : la pâte molle qui en résulte est coulée dans des moules de terre poreuse, dans lesquels on la laisse sécher.

L'application la plus importante du noir animal est la décoloration du sucre, surtout du sucre de betteraves, qui en consomme environ le tiers du sucre produit.

Le haut prix de cette matière a fait chercher des moyens propres

Digitized by Google

à lui rendre ses propriétés après qu'il a dejà servi ; plusieurs procédés ont été indiqués.

1° Procédé de M. Payen. On met ce noir en tas : il contient du sucre, des matières albumineuses et de la chaux. Après un certain temps, il s'établit une fermentation, alcoolique et acétique par le sucre, putride par la matière albumineuse, et ces deux corps sont ainsi détruits. On lave le noir lorsque la fermentation est achevée, puis on l'humecte avec une dissolution de potasse, et on le chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air. Ses propriétés décolorantes sont plutôt augmentées que diminuées ; cependant la potasse qui s'y trouve peut nuire au sucre, et probablement il y aurait avantage à le laver après la calcination. Ce traitement se nomme *revivification*.

2° On traite ce noir par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition pour dissoudre la chaux qui s'y est ajoutée. On dissout en même temps le sucre, et on altère la matière animale ; puis on lave le noir, et on le calcine dans des fours ayant quelques rapports avec ceux des boulangers et dans lesquels l'air ne peut pénétrer.

3° On introduit le noir dans de grands cylindres de fonte, où l'on fait passer de la vapeur d'eau lorsqu'ils sont portés au rouge.

Pendant ces diverses sortes de revivifications, une partie du noir qui est en grains se réduit en poudre qu'il est nécessaire de séparer, parce qu'il gênerait les filtrations : on se sert pour cela d'un blutoir. La poudre, que l'on désigne sous le nom de *noir fin*, sert pendant le raffinage, comme on le verra lorsqu'on traitera de cette opération.

CHARBON DE SCHISTE.

On trouve dans quelques localités des schistes bitumineux qui, chauffés en vase clos, donnent des produits distillés dont on tire parti, et laissent un résidu charbonné qui a des propriétés décolorantes presque aussi puissantes que celles du noir animal : ces schistes se trouvent en assez grande abondance aux environs d'Autun, dans le département de Saône-et-Loire, à Menat, dans le Puy-de-Dôme. Ces schistes contiennent de nombreuses empreintes de poissons et de végétaux, et malheureusement presque toujours beaucoup de pyrites de fer, qu'il faut séparer avant la carbonisation; car, après la carbonisation, la pyrite est changée en protosulfure de fer, qui colore fortement les dissolutions de sucre, quelque quantité de charbon animal qu'on emploie pour corriger ce défaut.

Le carbone ne se combine jamais directement à l'hydrogène ;

Digitized by Google

mais il s'unit directement à l'oxygène, pour lequel il a une grande affinité. Il ne peut s'y combiner qu'à l'aide d'une température élevée; cependant la combinaison s'opère à froid, quand le carbone est à l'état naissant : dans les deux cas il produit un gaz, qui est l'acide carbonique. Dans son état ordinaire, quelque divisé qu'il soit, il est complétement inaltérable à l'air. C'est pourquoi l'écriture des manuscrits retrouvés à Herculanum, à Pompéi, etc., laquelle était produite au moyen d'une encre composée de noir de fumée et d'eau gommée, s'est conservée sans altération.

Le soufre, qui se rapproche tant de l'oxygène par ses propriétés, se combine aussi directement au carbone, à une température très-élevée; les autres métalloïdes ne s'y combinent pas directement.

La plupart des métaux s'y combinent facilement à une température très-élevée, le fer entre autres, ce qui produit la fonte et l'acier.

A la température rouge, le charbon décompose l'eau en produisant de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. On essaye depuis quelques années d'appliquer cette propriété à l'éclairage.

Le charbon décompose facilement l'acide nitrique. Les résultats varient selon la température à laquelle on opère : à froid, il se forme du nitrogène, du protoxyde et du bioxyde de ce corps; à la température rouge, on obtient du nitrogène et de l'acide carbonique; si la quantité de charbon est considérable, il se fait aussi de l'oxyde de carbone. Ce résultat montre que toutes les combinaisons oxygénées du nitrogène sont également décomposées à cette température.

Le carbone décompose aussi les oxacides du chlore, du brome et de l'iode; ces trois corps sont mis en liberté.

Nous avons eu occasion de voir qu'il décomposait l'acide sulfurique en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, à la température de + 100° environ. A la température rouge, il ne se produit pas d'acide sulfureux, ou, s'il s'en forme, il est immédiatement décomposé; car les produits que l'on retrouve sont : du soufre, du sulfure de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné.

Les acides sélénique et tellurique sont également décomposés par le carbone; le sélénium et le tellure sont mis en liberté.

De toutes les applications qui peuvent être faites du carbone, la plus importante est sans contredit la production de la chaleur. Toutes les substances contenant du carbone comme principe dominant peuvent donc être employées comme combustibles, et quel-

Digitized by Google

ques corps, dont le carbone n'est pas la partie dominante, sont employés de cette manière : ainsi les os des nombreux bestiaux que l'on abat à Buénos-Ayres, plutôt pour les peaux, que l'on exporte en Europe, que pour la chair; les os de ces bestiaux servent de combustible dans ces provinces.

Tous les combustibles dont on se sert n'agissent pas que par le carbone; quelques-uns, contenant une quantité d'hydrogène en excès par rapport à l'oxygène, produisent aussi de la chaleur par sa combustion. Pour connaître la valeur réelle d'un combustible, il faut donc connaître la quantité de carbone qu'il contient, et, s'il y a des composés hydrogénés, la quantité d'hydrogène en excès qui peut s'y trouver. On ne peut arriver à cette connaissance que par des analyses, très-simples si les combustibles ne donnent pas de produits gazeux résultant de leur décomposition, mais compliquées s'ils en contiennent; car alors il faut procéder comme pour toutes les analyses élémentaires des corps organiques.

Lorsque la composition d'un combustible est bien déterminée, on pourrait calculer exactement la quantité de chaleur qu'il doit donner, connaissant le nombre d'unités calorifiques produites par des poids donnés de carbone et d'hydrogène : 1° si la combustion était parfaite; 2° si les combustibles ne contenaient pas d'eau. Mais, dans ces deux cas même, on ne pourrait pas dire à coup sûr la quantité d'effets utiles que l'on obtiendrait de la combustion : un autre élément intervient d'une manière importante dans les résultats, c'est la disposition des foyers de combustion, d'où dépend la combustion plus ou moins parfaite, pour laquelle il faut un rapport convenable entre la surface de chauffe, les interstices des grilles, la section et la hauteur de la cheminée. Ces dernières questions ont été traitées de la manière la plus complète dans le *Traité de la chaleur* de M. Péclet, dans lequel nous avons déjà puisé d'utiles renseignements et dont nous citerons les résultats généraux, renvoyant à ce savant traité pour tous les détails qui ne peuvent entrer dans cet ouvrage.

Lorsque les combustibles ne contiennent pas de composés donnant des gaz inflammables, soit naturellement, soit parce qu'on ne doit employer que le charbon qu'on en obtient, voici comment on procède à l'analyse. On dessèche le combustible à la température de + 120° de la manière suivante : la matière est mise en poudre, si c'est de l'anthracite, de la houille, du lignite ou de la tourbe; si c'est du bois, on ne peut obtenir cette poudre qu'au moyen de la

Digitized by Google

râpe. On prend un poids déterminé de cette poudre introduite dans un appareil (*fig.* 63) consistant en un tube de 2 à 3 centimètres de diamètre A, long de 5 ou 6, aux extrémités duquel sont soudés deux tubes étroits recourbés, comme on le voit dans la figure : l'un de ces tubes est relié, au moyen d'un tuyau de caoutchouc, à un autre tube adapté à un grand flacon B, plein d'eau et portant à la partie inférieure un robinet *c*; l'autre tube est relié de même à un tube en U, D, plein de ponce humectée d'acide sulfurique, ou de fragments de chlorure de calcium fondu. Le tube A est disposé dans une chaudière E, contenant une dissolution saline ou de l'huile dont on élève la température à + 120°, ce dont on s'assure au moyen d'un thermomètre, si c'est de l'huile, parce qu'il y aurait à craindre, en dépassant cette température, qu'on ne volatilisât quelques-uns des corps bitumineux, s'il s'y en trouvait. Lorsque la température du bain-marie est arrivée à peu près au degré de chaleur convenable, on entr'ouvre le robinet *c*, l'eau du flacon s'écoule lentement ; elle est remplacée dans le flacon par un volume égal d'air, qui passe d'abord en D, où il se dessèche, puis en A ; dans cette partie il trouve le combustible, et s'empare de son eau qu'il entraîne avec lui en B.

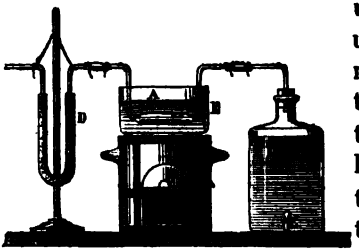


Fig. 63.

Le tube A a été pesé avant l'expérience : on continue celle-ci tant que le poids diminue ; lorsqu'il devient constant, la dessiccation est achevée ; et l'on peut ainsi déterminer l'eau qui y était contenue.

Cette première opération est nécessaire lorsqu'on doit faire l'analyse élémentaire ; on peut, à la rigueur, s'en dispenser lorsqu'on ne doit déterminer que le carbone et les cendres ; mais il faut toujours calciner le combustible dans un creuset de platine pour doser les parties volatiles.

Pour déterminer ces deux matières, on pèse 10 grammes du combustible calciné, mais en poudre : on les étale sur un incinérateur en platine, qui a la forme des caisses en papier dans lesquelles on fait quelques biscuits : on l'introduit dans le moufle d'un fourneau de coupelle qui est chauffée au rouge : l'incinération s'opère facilement ; il faut de temps en temps renouveler les surfaces au moyen d'un fil de platine recourbé, et aplati à l'une de ses extrémités en forme de râble.

Digitized by Google

La calcination donne la quantité de matières volatiles; l'incinération, celle des cendres : on conclut le carbone par différence seulement.

La composition des cendres peut être déterminée par une analyse à part: nous devrons plus tard indiquer la méthode de procéder à ce genre d'analyse; celle-ci n'est importante que quand le combustible doit être mélangé avec les matières sur lesquelles on opère comme dans quelques traitements métallurgiques, surtout lorsque ces cendres sont abondantes comme dans les tourbes; ces cendres peuvent même jouer un rôle actif et économique; si elles sont calcaires, elles remplacent alors une partie du fondant dont on peut diminuer la proportion.

COMPOSITION DES CENDRES DES DIVERS COMBUSTIBLES.

Les cendres d'anthracite sont presque exclusivement composées d'argile qui est plus ou moins mêlée d'oxyde de fer, suivant que la substance contient beaucoup ou peu de pyrites.

Les cendres de houille ont une composition presque semblable; mais on y rencontre souvent de la chaux.

Celles de la houille de Saint-Étienne contiennent :

Silice.	60
Alumine et oxyde de fer.	34
Chaux.	6
	100

La proportion d'oxyde de fer dépend ici, comme dans les anthracites, du plus ou moins de pyrites contenues dans la houille.

Le lignite donne des cendres qui contiennent une quantité notable de sels solubles, quelquefois assez riches en potasse pour que l'on puisse en tirer parti sous ce rapport : il s'y trouve en outre du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, et, dans la partie insoluble, de l'argile, de la chaux, de l'oxyde de fer, etc.

Les cendres d'un lignite de la Dordogne nous ont donné :

Sels solubles.	30,21
Sels insolubles.	69,79
	100

Les sels solubles ne contenaient pas de chlorure; c'était un mélange :

de sulfate de potasse.	9,5
— sulfure de potassium.	1,3
— carbonate de potasse.	89,2
	100

Digitized by Google

La partie insoluble contenait du carbonate de chaux, du sulfure de calcium, de l'argile;

Les tourbes laissent des cendres dont la composition varie autant que la proportion de ces cendres elles-mêmes pour les diverses tourbes. Le tableau suivant donne la composition des cendres de diverses localités.

Substances.	Château-Landon.	Troyes.	Vassy.	Voltoumra.	Framont.
Silice	15,0	26,0	»	36,5	40
Alumine	7,0		»	17,3	
Argile	7,5	14,0	11,0	»	30
Oxyde de fer	»		11,5	33,0	
Chaux	63,0	23,0	»	2,0	30
Carbonate de chaux		»	51,5	»	»
Sulfate de chaux	»	»	26,0	4,5	»
Chlorure de calcium	»	»	»	0,5	»
Magnésie	»	14,0	»	3,5	»
Soufre	»	23,0	»	»	»
Carbonate de potasse	0,5	»	»	»	»
Charbon	»	»	»	2,7	»

S'il faut procéder à l'analyse élémentaire, il faut dessécher la substance par le moyen que nous avons cité; puis on opère la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, comme pour les analyses organiques.

On pèse 5 décigrammes au plus du combustible séché, que l'on mêle intimement avec de l'oxyde de cuivre provenant de la calcination du nitrate de cuivre : on l'introduit dans un tube de verre vert A B (*fig.* 64), qui a été effilé et un peu recourbé en B. Cette extrémité est fermée; ce tube a dû être séché parfaitement; et on y a fait passer de l'oxyde de cuivre provenant de la calcination de ce métal, jusqu'en C. Lorsqu'on veut introduire le mélange de combustible et d'oxyde de cuivre qui a été fait dans un mortier chauffé, on le verse au moyen d'une feuille de cuivre mince, que l'on nomme *main*; on broie ensuite à plusieurs reprises de l'oxyde de cuivre chaud dans le mortier, pour

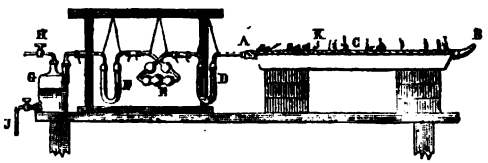


Fig. 64.

Digitized by Google

entraîner les parties du corps à analyser qui auraient pu y adhérer; on achève de remplir le tube avec de l'oxyde de cuivre grossier et chaud. Le tube de verre est enveloppé d'un ruban de cuivre maintenu par des fils de cuivre, pour augmenter la résistance du verre et le préserver du contact immédiat des charbons rouges. A l'extrémité ouverte A on adapte un bon bouchon de liége, muni d'un tube, relié par un tube de caoutchouc à un système composé d'un tube en U, D, plein de chlorure de calcium fondu ou de ponche en grains humectée d'acide sulfurique concentré, puis d'un tube à boule, E, contenant une dissolution de potasse caustique marquant 45° à l'aréomètre de Baumé; puis enfin un tube en U, E, plein de fragments de potasse caustique : ce dernier tube est relié à un flacon aspirateur G, à deux tubulures; le tube F communique avec ce flacon par la tubulure supérieure; au col est adapté un tube courbé, muni d'un robinet H; à la tubulure inférieure on adapte aussi un robinet I.

L'appareil étant disposé, on met quelques charbons rouges à la partie antérieure du fourneau de tôle sur lequel est disposé le tube à analyse, préservant le reste du tube par un écran en tôle K : on ajoute progressivement des charbons rouges, et l'on recule l'écran. Lorsqu'on est près de la matière à analyser, on chauffe aussi l'extrémité opposée du tube; on enlève l'écran, et de proche en proche on place des charbons rouges, mais très-lentement, sans quoi une partie des vapeurs pourraient traverser l'oxyde de cuivre sans être brûlées, et l'on verrait paraître des vapeurs colorées qui indiqueraient que l'analyse est manquée. On avance de plus en plus les charbons vers la partie du tube, qui contient le combustible, jusqu'à ce qu'il soit entièrement enveloppé de charbons rouges.

Dès que la réaction commence, l'hydrogène et le carbone en brûlant produisent : 1° de l'eau en vapeur qui se dégage et se trouve retenu par le tube D; 2° de l'acide carbonique qui traverse le tube D, et passe dans le tube à boules E, à travers la dissolution de potasse qui l'absorbe en s'y combinant. L'acide carbonique n'est pas le seul gaz qui passe toujours : s'il y a du nitrogène, il se dégage aussi et peut entraîner de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau enlevée à la dissolution de potasse; c'est pourquoi, à la suite du tube à boule on place le tube en U, F, rempli de fragments de potasse qui retiennent l'eau et l'acide carbonique qui auraient pu échapper. Le robinet H du flacon G reste ouvert pendant tout le temps que dure la réaction; quand elle est finie, ce dont on est certain

Digitized by Google

lorsqu'il ne passe plus de bulles de gaz à travers la dissolution de potasse, on ferme le robinet H; l'on fait un trait de lime à la pointe B du tube AB et l'on y adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, un nouveau tube (*fig.* 65) plein de fragments de potasse. Lorsque la ligature est solidement faite, on brise la pointe B en pressant au-dessus du trait de lime, et l'on entr'ouvre le robinet J : l'eau s'écoule et est remplacée par de l'air qui, purgé d'eau et d'acide carbonique par le tube que l'on vient d'ajouter, balaye la vapeur d'eau et l'acide carbonique restés dans le tube AB. On pèse le tube D avant l'expérience, on le pèse après : l'augmentation de poids représente l'eau produite dont on déduit l'hydrogène. On avait pesé de même les tubes E et F ensemble; on les pèse de nouveau : la différence représente l'acide carbonique, d'où l'on conclut le carbone. La somme de l'hydrogène et du carbone, retranchée du poids du combustible employé, donne un reste qui représente l'oxygène et le nitrogène.

Fig. 65.

Le pouvoir calorifique dépendant des quantités de carbone et d'hydrogène en excès par rapport à l'oxygène, on peut donc, en supposant une combustion complète, le déterminer aussi par la quantité d'oxygène nécessaire pour opérer cette combustion. M. Berthier a proposé et pratiqué à cet effet un procédé très-simple, très-prompt et facile à exécuter; il est fondé sur la propriété que présentent quelques oxydes métalliques d'être réduits à une température peu élevée, ce qui est nécessaire pour qu'il ne puisse se produire que de l'acide carbonique; il choisit de préférence l'oxyde de plomb, connu sous le nom de *litharge*, parce que, cet oxyde étant très-fusible, le métal réduit se réunit facilement en un culot qui, se détachant facilement de l'oxyde fondu, peut être pesé exactement.

Pour opérer, on réduit en poudre aussi fine que possible le combustible à essayer, en porphyrisant, si c'est de l'anthracite, de la houille, du coke, du lignite, ou en râpant, si c'est du bois, au moyen d'une scie ou d'une râpe très-fines. On mêle 1 gramme de la matière avec 30 à 40 grammes de litharge pulvérisée; on introduit le tout au fond d'un creuset de terre, et l'on ajoute par-dessus 30 autres grammes de litharge en poudre. Le creuset doit tout au plus être à moitié rempli, car il y a boursouflement pendant la réaction. On place le creuset sur un fromage disposé d'avance sur la grille du fourneau bien garni d'ailleurs de charbons allumés; on recouvre le creuset, et l'on élève graduellement la température; la masse

Digitized by Google

commence par se ramollir; de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qui se produisent causent un vif bouillonnement : quand celui-ci a cessé, on donne un bon coup de feu pour arriver à la fusion parfaite de la litharge; dès qu'elle est liquifiée, on enlève le creuset du feu, parce que, si l'on prolongeait l'opération, ce qui d'ailleurs serait inutile, le creuset pourrait être percé par la litharge fondue, et l'on aurait à craindre quelque erreur dans les résultats.

La litharge contient quelquefois du minium : elle a dans ce cas une teinte rougeâtre, et, comme ce dernier oxyde contient plus d'oxygène que le premier, on aurait des résultats erronés; il faut donc la choisir avec soin : on a proposé de la remplacer par le *massicot*, qui est bien le même oxyde que la litharge, sous une autre forme; mais avec cet oxyde on a à craindre un inconvénient opposé : il est presque impossible de trouver du massicot qui ne contienne pas de plomb; et, quoique pour cette opération on le passe au tamis de soie, on ne peut garantir l'absence complète du métal.

Quand la litharge contient du minium, on obtient un résultat trop faible; quand on emploie le massicot, on doit en avoir un trop fort.

On ne devrait employer pour cet essai que de l'oxyde de plomb provenant de la calcination du carbonate dans une cornue de verre, pour éviter la suroxydation.

L'équivalent du carbone étant 6 et celui du plomb 104, si l'on agit avec 1 gramme seulement de matière, et que le carbone soit pur, le culot de plomb devra peser $\frac{104}{3}$; puisque l'équivalent de carbone se combine à 2 équivalents d'oxygène pour produire de l'acide carbonique, la réaction aura lieu entre l'équivalent de ce corps et deux de litharge. En effet $C + 2\,PbO = CO^2 + 2\,Pb$: nous pourrions mettre la fraction $\frac{2\,Pb}{C} = \frac{208}{6}$; nous mettons $\frac{Pb}{1/2\,C} = \frac{104}{3} = 34{,}66$ de plomb.

D'un autre côté, l'équivalent d'hydrogène étant 1, comme il produit de l'eau dont la formule est HO, chaque équivalent de plomb 104 correspondra à 1 d'hydrogène.

Or on estime que dans la combustion la chaleur produite par un équivalent d'hydrogène est sensiblement la même que celle résultant de la combustion du charbon : on peut donc déduire facilement le pouvoir calorifique d'un combustible par le plomb obtenu dans cette expérience, et l'estimer en unités calorifiques ou *calories*.

M. Despretz a trouvé qu'une quantité donnée de charbon pur pouvait élever de 1° la température d'une quantité d'eau ayant 7815 fois son poids, c'est-à-dire donnait ce nombre d'unités calo-

Digitized by Google

rifiques ou calories. Pour conclure les calories d'un combustible par cette opération, il faudrait diviser ce nombre par la quantité 34,66 de plomb produit par le charbon pur, c'est-à-dire le représenter par la fraction $\frac{78,18}{34,66} = 225,4$ pour chaque unité de plomb obtenue par la réduction.

Nous ne pouvons entrer dans les détails des expériences physiques qui servent directement à déterminer ces calories ; on les trouvera en détail dans le *Traité de la Chaleur* de M. Péclet et dans tous les traités de physique.

On peut ainsi comparer ensemble, non-seulement les combustibles de même nature, mais ceux de nature différente.

M. Péclet a donné le tableau suivant des puissances calorifiques des divers combustibles à poids égaux, et leur valeur relativement aux mêmes quantités de chaleur produites à Paris :

Nom des combustibles.	Calories.	Pouvoir rayonnant.	Volume d'air froid nécessaire pour brûler 1 kilog. de combustible.	Volume de gaz se dégageant pour 1 kilog. de combustible.
Bois sec.....	3600	0,28	6,75	7,34 (1 + at)
Bois à 20 % d'eau....	2800	0,25	5,40	6,11 (1 + at)
Charbon de bois....	7000	0,50	16,40	16,46 (1 + at)
Tourbe sèche.....	4800	0,25	11,28	11,73 (1 + at)
Tourbe à 20 % d'eau.	3600	0,25	9,02	9,65 (1 + at)
Charbon de tourbe..	5800	0,50	13,20	13,20 (1 + at)
Houille moyenne...	7500	plus grand que celui du charbon de bois.	18,10	18,44 (1 + at)
Coke à 15 % de cendre	6000		15,00	15,00 (1 + at) (*)

Les prix des quantités de quelques-uns de ces combustibles employés pour produire 1,000 calories sont les suivants à Paris, la houille valant 4f,50c l'hectolitre ras, le coke 2,25 l'hectolitre comble, le bois 35f la voie de deux stères, le charbon de bois 4f l'hectolitre :

Houille. . . .	92	Bois.	170
Coke.	97	Charbon de bois.	260

On voit par ces résultats que la houille est le combustible le plus économique à Paris.

* (a) dans la formule (at) représente le coefficient de dilatation du gaz; 0,00375 représente la température. On remplace donc ces deux lettres par des chiffres.

Digitized by Google

Nous avons dit que, dans la pratique, on supposait que les quantités d'oxygène employées à la combustion du carbone ou de l'hydrogène donnaient les mêmes quantités de chaleur, il n'en est cependant pas réellement ainsi. Les expériences de Dulong constatent que 1 litre d'oxygène, en brûlant l'hydrogène, donnait une quantité de chaleur représentée par 6,172, et en brûlant du carbone, seulement 3,929.

En dehors de la valeur réelle de ces combustibles, il faut tenir compte de la disposition des foyers ou de l'effet que l'on veut produire.

Lorsqu'on veut produire une température très-élevée à une distance notable du foyer, comme dans les fours à réverbère, ceux à porcelaine, etc., on doit choisir les combustibles qui donnent la flamme la plus longue, et préférer le bois, mais à la condition de l'employer aussi sec que possible, puis la houille, rarement certains lignites.

Si la flamme ne doit pas nécessairement parvenir à une grande distance, on peut encore cependant employer le bois, la houille, quelques lignites, mais aussi de la tourbe, pourvu qu'elle soit bien sèche; car, ses cendres ne produisant pas de scories sur les grilles comme la houille, le feu marche plus régulièrement et est beaucoup plus facile à conduire; et de plus les grilles, les parois du foyer, les chaudières, résistent plus longtemps; ce qui probablement tient surtout à l'absence des pyrites de fer, toujours assez abondantes dans les houilles, et dont le soufre, qui se dégage en partie, réagit activement sur le métal à une haute température.

Il paraît cependant que l'on est forcé de commencer par brûler de la houille dans le foyer pendant une heure avant d'employer la tourbe; c'est ce qui résulte des expériences de M. Garnier.

Quand le combustible ne doit agir que dans le foyer même, on ne doit employer, si l'on veut avoir une température très-haute, que le coke ou le charbon de bois, quelquefois la houille, pourvu qu'elle ne soit pas trop cassante.

Mais, lorsqu'on veut avoir une chaleur modérée et longtemps soutenue, on doit préférer la tourbe, par exemple, pour chauffer des chaudières d'évaporation, des appareils distillatoires, des étuves, etc. Pour les évaporations dans les laboratoires, le charbon de tourbe et celui de Paris sont certainement les meilleurs combustibles à employer.

Le choix du combustible dépend donc de l'effet que l'on veut

Digitized by Google

obtenir et du prix : si le choix est indifférent quant à l'espèce, c'est le prix seul d'après lequel on peut le fixer. Si le combustible doit agir en partie par rayonnement, il faut choisir en conséquence : les combustibles qui donnent de la flamme rayonnent toujours moins que les autres.

Dans la construction des appareils de chauffage, il est toujours nécessaire de donner une certaine élévation aux cheminées ; et, lorsqu'on veut obtenir une haute température, il y a toujours un grand avantage à leur donner la plus grande hauteur possible : il faut nécessairement établir un rapport convenable entre les surfaces des grilles et les sections des cheminées. On a observé que l'on obtenait les meilleurs résultats calorifiques pour les combustibles à flamme, lorsque l'air pris dans les cheminées n'avait perdu que la moitié environ de son oxygène ; mais, pour les combustibles sans flamme, il faut autant que possible s'arranger de manière à consommer tout l'oxygène, à la condition de ne produire que de l'acide carbonique, ce qui est assez difficile. Nous ne pourrions entrer dans de plus grands détails sur ce point si important sans sortir de notre cadre. On trouvera les renseignements les plus précis dans le *Traité de la chaleur* de M. Péclet.

Le charbon est employé comme moyen de conservation des aliments, tels que le poisson, le gibier. On emballe ces comestibles dans des caisses ; on dispose au fond un lit épais de charbon en poudre ; on pose un lit des objets dessus, puis un nouveau lit de charbon, en ayant soin de tasser fortement pour laisser le moins d'air possible, et ainsi de suite par lits alternants jusqu'à ce que la caisse soit pleine : le lit supérieur doit être du charbon ; puis on ferme la caisse. De cette manière on peut transporter ces aliments sans crainte à d'assez grandes distances.

Le charbon est encore employé comme désinfectant très-énergique ; les eaux les plus infectes, filtrées sur du charbon, perdent entièrement leur mauvais goût et deviennent très-potables. Les fabricants de fontaines filtrantes, partant de ce fait, disposent des filtres dans lesquels ils font entrer du charbon, et les vendent en conséquence ; mais ce charbon produit de l'effet pendant quelques jours seulement, parce que le charbon, une fois saturé des gaz infects qu'il a enlevé à l'eau, n'est plus susceptible d'en purifier d'autres. Il faut donc que le filtre soit disposé de telle manière que l'on puisse renouveler le charbon au moins tous les deux ou trois jours, si l'on veut obtenir de bons résultats, et l'on doit préférer le charbon d'os.

Digitized by Google

Une des applications les plus utiles est la désinfection des matières contenues dans les fosses d'aisances. Le charbon qui sert à cet usage peut être préparé facilement partout. Voici comment M. Salmon procède. Il carbonise dans des cylindres de fonte les terres qui proviennent du curage des fossés, des mares, des étangs, qui contiennent toujours une assez grande quantité de matières organiques. Ce même industriel emploie maintenant de préférence de l'argile à laquelle il ajoute un dixième d'une matière animale, et du sang de préférence; puis il décompose dans des cylindres de fonte. La matière carbonisée et refroidie est réduite en poudre au moyen de cylindres cannelés, afin de pouvoir être mêlée intimement avec la matière fécale, qui devient alors absolument inodore, sans perdre aucune de ses propriétés comme engrais.

L'emploi de ces matières sur les terres étant général, il est facile de fabriquer soi-même cette matière désinfectante, en humectant de la terre de curage avec du sang, en remplissant ensuite une chaudière de fonte de la capacité convenable : on la retourne alors sur le sol; on fait autour et dessus un feu de broussailles, qui suffit pour opérer la carbonisation. Ces terres sont préférables à l'argile dans ce cas, parce que la masse est plus facile à réduire en poudre.

COMBINAISONS DE CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le carbone ne peut se combiner directement à l'hydrogène; cependant ces deux corps forment ensemble un nombre presque illimité de combinaisons : la plupart d'entre elles seront étudiées nécessairement quand nous traiterons de la chimie organique; mais il en est quelques-unes qu'il est indispensable d'étudier dès à présent, quoique résultant de la décomposition de corps organiques; et nous serons forcés de citer quelques-unes de ces combinaisons liquides ou solides, que l'on désigne par le nom de *carbures* d'hydrogène, parce qu'il s'en produit toujours quelques-uns dans la fabrication du gaz d'éclairage. C'est dans ces sortes de combinaisons que l'on trouve les exemples les plus nombreux et les plus remarquables d'isomérie.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ, ou gaz des marais : $C^2H^4 = 16$ ou 200. 1 litre pèse 0 gr, 7262.

Le gaz des marais se trouve dans la nature; il s'en dégage des eaux stagnantes, où il est produit par la décomposition des ma-

Digitized by Google

tières organiques enfouies dans la vase; il s'en produit des quantités considérables dans certaines houillères où il est connu sous le nom de *feu grisou*. C'est ce gaz qui cause de si nombreux et si funestes accidents. On le trouve enfin dans quelques sels gemmes qui en contiennent des quantités assez considérables. Lorsqu'on met des fragments de ce sel dans un peu d'eau, il y éclate par le dégagement brusque du gaz; ce qui lui fait donner le nom de *sel décrépitant;* il s'en dégage souvent des sources salées, et dans quelques terrains il sort spontanément comme l'eau des sources.

Le gaz des marais est incolore, inodore, très-peu soluble dans l'eau; sa densité est 0,550; son pouvoir réfringent, 2,093; il brûle avec une flamme bleuâtre qui éclaire à peine, il éteint par conséquent les corps en combustion; lorsqu'on le mêle avec deux fois son volume d'oxygène et que l'on fait détonner, il se forme de l'eau qui se condense, et de l'acide carbonique qui représente le tiers de volume du mélange. Lorsqu'on fait passer une série d'étincelles électriques à travers ce gaz, il se décompose en hydrogène et carbone: ce dernier dépose du carbone, et le volume du gaz est doublé. Ce gaz est également décomposé par la chaleur rouge en carbone qui le dépose, et en hydrogène.

Le chlore, mis en contact avec ce gaz, s'y combine avec explosion, même à la lumière diffuse. Si l'on met 3 volumes de chlore avec 1 de gaz des marais, il se forme de l'acide chlorhydrique; le charbon le dépose. Si l'on mêle préalablement le chlore avec de l'acide carbonique, et que l'on fasse arriver lentement ce mélange dans un flacon plein de gaz des marais, il se produit de l'acide chlorhydrique et un chlorure de carbone correspondant à ce gaz : $C^2H^4 + 8\,Cl = C^2Cl^4 + 4\,HCl$. C'est ainsi que le chlore agit généralement sur les corps de cette nature : il enlève l'hydrogène en s'y combinant, d'une part; de l'autre, il le met à sa place : c'est ce que M. Dumas a nommé *combinaison par substitution*.

Lorsqu'on distille certains corps organiques, il se produit souvent de l'hydrogène protocarboné, mais il n'est jamais pur; et, lorsqu'on voulait s'en procurer, on le prenait dans les eaux stagnantes : on remplissait d'eau des flacons; puis on les renversait sous l'eau, pour ne pas y introduire d'air; on y faisait pénétrer le bec d'un large entonnoir (*fig.* 66); au moyen

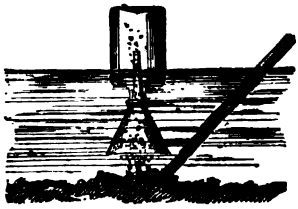


Fig. 66.

Digitized by Google

d'un bâton on agitait la vase au-dessous de l'entonnoir par lequel les bulles de gaz s'introduisaient dans le flacon : lorsqu'il était plein, on retirait l'entonnoir sans faire sortir le flacon de l'eau, et l'on bouchait celui-ci pour emporter le gaz : le gaz ainsi recueilli n'est qu'un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène protocarboné; on absorbait l'acide carbonique au moyen d'une solution alcaline, et le gaz restant était l'hydrogène protocarboné, mêlé à une petite quantité d'oxygène et de nitrogène.

Il s'en forme toujours une certaine quantité pendant la distillation des corps organiques, de la houille, et surtout des corps gras et des résines. Il est probable qu'il y en a toujours des traces dans l'air atmosphérique.

Jusqu'au travail de M. Persoz, on ne le connaissait pas à l'état de pureté : en réfléchissant à la composition de l'acide acétique ou vinaigre dont la formule peut être représentée par $C^4H^4O^4$ ou par $C^4H^3O^3$, HO, il a vu qu'il devait pouvoir se dédoubler en acide carbonique et gaz des marais. En effet, cette formule peut se traduire en $2\ CO^2$ ou $C^2O^4 + C^2H^4$. Alors, chauffant de l'acétate de soude et de la potasse dans une cornue, il obtint ce gaz. Mais on préfère remplacer la potasse, qui attaque fortement le verre, par de la baryte : au moyen de la chaleur, l'acide se décompose, comme le font toutes les matières organiques; il se forme deux équivalents d'acide carbonique sous l'influence des deux alcalis qui s'y combinent, et le gaz se dégage :

$$NaO, C^4H^4O^4 + BaO = NaO, CO^2 + BaO, CO^2 + C^2H^4.$$

Pour opérer, on prend 10 grammes d'acétate de soude cristallisé et 30 grammes de baryte caustique : les deux corps sont pulvérisés séparément, puis mêlés dans une cornue de verre, à laquelle on adapte un tube propre à recueillir les gaz.

M. Dumas préfère un mélange de 4 d'acétate de soude, 40 de potasse, 60 de chaux. On obtient beaucoup de gaz par ce moyen; mais il faut ménager la chaleur.

Ce gaz, ainsi que nous l'avons dit, se dégage en quantité dans les mines de houille de beaucoup de contrées. Les terribles accidents qu'il y produit ont été combattus, autant que possible, par la lampe de sûreté de Davy, que nous avons eu occasion de décrire. Mais cette précaution n'est pas la seule que l'on doive prendre; car ce gaz, quoique non toxique, nuirait à la respiration des ouvriers, si on le laissait s'accumuler dans les galeries. On a dû, dans ces exploi-

Digitized by Google

tations comme dans toutes celles de ce genre, c'est-à-dire par galeries à une certaine profondeur, employer des moyens pour y renouveler l'air.

Pour opérer ce renouvellement, on se sert de divers procédés : 1° au-dessus de l'un des puits on dispose un fourneau surmonté d'une cheminée de 20 mètres de haut; lorsque le feu est bien allumé, on ferme toutes les communications du foyer avec l'air extérieur. Le tirage force l'air du puits à pénétrer dans le foyer pour continuer à entretenir sa combustion; et cet air est nécessairement renouvelé par un volume égal qui pénètre dans les galeries par l'autre puits. 2° Au-dessus de l'un des puits on établit des cylindres munis d'appareils aspirateurs dont les pistons sont mus par une machine à vapeur. On aspire ainsi l'air dans les galeries par ce puits, et l'air s'y renouvelle comme dans la première disposition. Ce moyen est plus dispendieux que le précédent, mais il paraît qu'il opère plus efficacement.

Dans quelques exploitations on a cherché à augmenter ces moyens préventifs en essayant de détruire, en partie au moins, l'hydrogène carboné : on se fonde sur l'action du chlore sur ce gaz. Pour cela, on répand du chlorure de chaux dans les galeries : l'acide carbonique qui y existe toujours décompose ce corps en s'unissant à la chaux, et le chlore, mis successivement en liberté, absorbe une quantité considérable de l'hydrogène carboné, et même, selon quelques opinions, la totalité. Davy ayant observé qu'un mélange de 1 de gaz avec 15 d'air n'est plus détonant, on doit toujours s'efforcer par ces divers moyens d'arriver au moins à ce résultat. Mais toutes ces précautions seraient inutiles sans les lampes de sûreté, parce que souvent un coup de pic dans la masse détermine la sortie d'un torrent de ce gaz par quelque fissure mise à découvert.

L'hydrogène protocarboné est composé de 4 volumes de vapeur de carbone et de 8 d'hydrogène, produisant seulement 4 volumes; il y a donc condensation des deux tiers, et en poids, de :

Hydrogène.	25
Carbone.	75
	100

HYDROGÈNE BICARBONÉ, ou gaz oléfiant, C^4H^4 = 28 ou 350.
1 litre pèse 1gr, 274.

L'hydrogène bicarboné a été découvert en 1796 par des chimistes hollandais, qui en firent connaître la plupart des propriétés.

Digitized by Google

C'est un gaz incolore, qui a toujours une odeur empyreumatique; il est très-peu soluble dans l'eau, qui n'en prend que 15,3 pour 100 en volume; sa densité est 0,9852; son pouvoir réfrigérant, 1,531. M. Faraday, en le soumettant à une forte pression, ou au froid résultant d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, l'a réduit à l'état d'un liquide incolore, mais il ne l'a pas solidifié. Il brûle avec une flamme très-éclairante qui ressemble à celle produite par le suif, la cire, etc., le gaz d'éclairage : c'est en effet à la production de ce gaz qu'est dû le pouvoir éclairant de ces substances. L'électricité et la chaleur le décomposent, comme le gaz précédent, en hydrogène et en carbone : cette décomposition avait fait supposer à Berthollet que le carbone et l'hydrogène se combinaient en toutes proportions, parce que le gaz, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, n'est décomposé que dans les parties en contact avec le tube. L'opération se faisant au moyen de deux vessies adaptées chacune à l'une des extrémités du tube (*fig.* 67), on remplit seulement l'une des deux vessies de gaz oléfiant; et, lorsqu'elle est adaptée au tube, on presse un peu la vessie dont on a ouvert le robinet pour chasser l'air du tube, puis on ajuste la seconde vessie, on chauffe, et l'on ouvre le robinet de cette dernière, dans laquelle on fait passer le gaz, et ainsi successivement de l'une dans l'autre. On voit que chaque fois le gaz a augmenté de volume; et, si l'on en fait de temps en temps l'analyse, on voit que la proportion d'hydrogène augmente toujours pour un même volume : c'est ce résultat qui avait trompé Berthollet; mais quand, au lieu de se contenter de l'analyse directe, on traite ce gaz par le chlore, on voit que ce n'est qu'un mélange de gaz oléfiant non décomposé et d'hydrogène, et non une combinaison indéfinie de carbone et d'hydrogène.

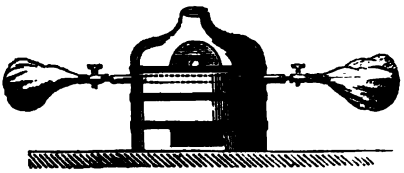


Fig. 67.

Lorsqu'on fait passer une étincelle électrique à travers un mélange de 1 volume de gaz oléfiant et 3 d'oxygène, il se produit une détonation des plus violentes; aussi ne faut-il agir que sur une très-petite quantité de gaz. Il se forme de l'eau et de l'acide carbonique. Quand on fait l'expérience dans un flacon, pour l'enflammer avec une bougie, il faut que le flacon soit très-petit, et avoir soin de l'envelopper avec plusieurs doubles d'un linge épais; car le flacon

Digitized by Google

est toujours brisé en un grand nombre de petits fragments, et la main éprouve une violente secousse.

Le chlore réagit promptement sur ce gaz. Si on les mêle en volumes égaux et qu'on laisse agir spontanément, il se forme bientôt une substance liquide d'apparence huileuse, ayant une odeur éthérée, et qui a reçu le nom de *liqueur des Hollandais ;* c'est la formation de cette liqueur qui a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*.

Si l'on met 2 volumes de chlore et 1 d'hydrogène bicarboné dans une éprouvette à pied, et si, dès que le mélange est opéré, on en approche une bougie allumée, il s'enflamme en produisant un abondant dépôt de charbon et de l'acide chlorhydrique, la flamme descendant en nappe jusqu'au fond du vase : $C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + 4C$. L'expérience doit être faite rapidement.

Le brome et l'iode se combinent aussi avec ce gaz en produisant des corps solides ayant aussi une odeur éthérée; mais l'iode n'agit que sous l'influence de la lumière solaire.

Le soufre décompose l'hydrogène bicarboné à la température de sa fusion; il se produit de l'acide sulfhydrique et du carbone.

M. Marchand a annoncé que quelques métaux le décomposent au rouge blanc, en s'emparant d'une partie du carbone. Il se peut que ces métaux absorbent du carbone qui se sépare par suite de l'élévation de température; cependant leur présence est inutile pour la décomposition qui s'opère sans eux : ils la facilitent, parce qu'ils multiplient les points de contact avec la chaleur; mais voilà tout.

L'acide sulfurique monohydraté le dissout en assez grande quantité. M. Berthelot vient de publier un travail d'où il résulte qu'en traitant convenablement cette dissolution par l'eau, on reproduit de l'alcool. Voici comment il a procédé : il a fait absorber à 900 grammes d'acide sulfurique concentré 30 litres de gaz oléfiant pur; puis il a ajouté de l'eau, et il a distillé plusieurs fois de suite en fractionnant, ayant soin de refroidir assez pour être certain de ne pas perdre d'alcool; il est arrivé ainsi à reproduire une quantité d'alcool représentant 45 grammes d'alcool anhydre, et ayant toutes les propriétés de l'alcool ordinaire. M. Berthelot a fait des essais semblables sur d'autres carbures d'hydrogène; nous y reviendrons en parlant des alcools (*Comptes rendus*, t. XL, p. 102).

Quoique ce gaz n'ait aucune réaction alcaline, il se combine avec les acides énergiques en produisant ce que nous étudierons sous les noms *d'Acides viniques*.

Digitized by Google

La préparation de ce gaz est facile, mais demande quelques précautions. Le procédé ordinairement pratiqué consiste à chauffer dans une cornue ou un ballon de verre un mélange de 1 d'alcool et 4 d'acide sulfurique en poids : on introduit d'abord l'alcool dans le vase, puis l'acide sulfurique par petites parties successivement, en ayant soin d'agiter à chaque fois pour opérer le mélange, sans élever brusquement la température, ce qui pourrait faire casser le vase.

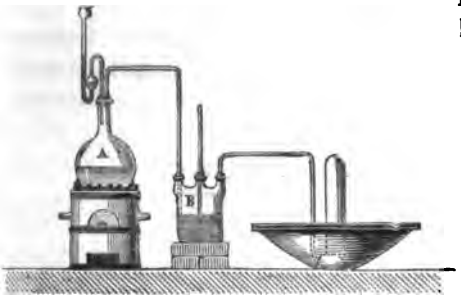


Fig. 68.

Lorsqu'on a ajouté tout l'acide, on adapte au ballon A (*fig.* 68) le bouchon muni d'un tube en S servant de tube de sûreté, et d'un tube abducteur qui doit plonger dans un flacon laveur B, contenant une dissolution de potasse. On chauffe ; et, quand la liqueur entre en ébullition, l'hydrogène bicarboné se dégage : on le recueille sur l'eau. Au commencement il passe de l'éther, puis la liqueur se colore de plus en plus ; elle finit par se charbonner, et alors elle ne tarde pas à se boursoufler considérablement ; à ce moment il se dégage une assez grande quantité d'acides sulfureux et carbonique qui sont retenus dans le flacon de lavage par la dissolution de potasse. Quand on voit que le boursouflement va avoir lieu, on doit s'empresser de retirer immédiatement tout le feu, sans quoi le liquide passerait par le tube abducteur : la matière noire est un acide particulier très-riche en carbone ; il se forme aussi de l'huile douce, du vin, etc., produits dont on devra s'occuper seulement en parlant des éthers. Quelle que soit la véritable théorie très-compliquée de cette réaction, sur laquelle les opinions sont assez divergentes, le résultat définitif est tel qu'on peut l'exprimer ainsi, quoique ce ne soit pas réellement de cette manière que la réaction se produit. L'alcool a pour formule $C^4H^6O^2$, que l'on peut représenter par $C^4H^4,2HO$; en ajoutant de l'acide sulfurique, ce dernier s'empare de l'eau, et l'hydrogène bicarboné devenu libre se dégage. $C^4H^6O^2 + 2SO^3HO = C^4H^4 + 2\,(SO^3 2HO)$. L'acide sulfurique monohydraté se transforme en acide bihydraté.

Par la dissolution de potasse on débarrasse bien le gaz des acides sulfureux et carbonique ; mais le gaz retient de la vapeur d'éther,

Digitized by Google

et d'huile douce du vin; en l'agitant avec de l'alcool, on dissout ces vapeurs; on enlève ensuite les vapeurs d'alcool en agitant avec de l'eau.

Dans cet état de pureté il est sans usage; mais, à l'état de mélangé avec d'autres combinaisons du carbone, avec l'hydrogène, il forme la plus grande partie du gaz d'éclairage, dont nous parlerons à la suite des carbures d'hydrogène.

L'hydrogène bicarboné est composé, en volume, de 8 de vapeur de carbone et de 8 d'hydrogène, condensés ensemble en 4 volumes seulement; c'est ce qui est la cause de la force de l'explosion quand on enflamme un mélange de 1 volume de ce gaz et de 3 d'oxygène. En poids, il contient :

Hydrogène.	14,28
Carbone.	85,72
	100,00

HYDROGÈNE CARBONÉ, C^8H^4 = 52 ou 650.

Cet hydrogène carboné, qui seul devrait être nommé *hydrogène bicarboné*, est un gaz incolore qui, pour brûler, exige $\frac{1}{2}$ fois son volume d'oxygène. Il résulte de cette réaction un volume d'acide carbonique double du sien; il contient donc 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume d'hydrogène condensés en un seul volume : d'où il suit que, si l'on prend pour son équivalent 4 volumes, comme pour les autres hydrogènes carbonés, au lieu d'un seul, sa formule deviendrait C^8H^4, et son poids équivalent, 52 ou 650. M. E. Davy le représente par la formule C^2H. Sa densité n'est pas connue; il est inaltérable quand on le conserve sur le mercure; il brûle avec une flamme extrêmement brillante. Lorsqu'on mêle ce gaz avec du chlore, il se produit une détonation violente, une flamme rougeâtre et un dépôt très-abondant de charbon.

M. Edmond Davy a découvert ce gaz en traitant par l'eau, dans un tube sur le mercure, la matière noire qui passe avec le potassium dans la préparation de ce métal par le procédé de M. Brunner. Cette matière est séparée du potassium en lavant celui-ci avec de l'huile de naphte, que l'on agite et qui met cette matière en suspension; on verse sur un filtre, on exprime l'huile, on fait passer une petite quantité d'eau dans la cloche, puis on introduit la matière noire qui paraît être un carbure de potassium; le métal décompose l'eau, dont

Digitized by Google

l'hydrogène, en se séparant, s'unit au carbone pour produire ce gaz nouveau.

M. Ed. Davy l'a trouvé composé de carbone, 92,33, et hydrogène, 7,67 pour 100. Mais on pense que le nouveau gaz est mêlé d'hydrogène libre, et par conséquent ce résultat est encore douteux.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Dans la préparation du gaz d'éclairage, par la distillation des huiles à la température rouge, il se produit toujours un grand nombre de carbures d'hydrogène de compositions diverses. M. Faraday, en Angleterre, a été à même d'observer ces produits, dont les principaux ont été désignés par les noms de carbure, sesquicarbure, bicarbure d'hydrogène; pour 4 volumes de vapeur, ils doivent être représentés par les formules C^8H^8, $C^{12}H^6$, $C^{12}H^8$.

BICARBURE D'HYDROGÈNE, C^8H^8 = 56 ou 700.

Ce corps est plutôt un gaz qu'un liquide, car on ne peut le liquéfier qu'en refroidissant sa vapeur à — 18°, et le liquide obtenu entre en ébullition au-dessous de 0°. Ce gaz est incolore; sa densité est 1,9254; il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, qui l'abandonne avec effervescence quand on y ajoute de l'eau; l'huile d'olive en dissout 6 fois son volume. Il est probable que la plupart des autres huiles le dissolvent. L'acide sulfurique en dissout environ 100 fois son volume : il y a production de chaleur, et la liqueur se colore en brun. On éviterait probablement cet inconvénient, qui doit produire une altération de ce corps, en refroidissant convenablement le mélange. Il est probable que, si l'on traitait cette dissolution par l'eau et la chaleur, on reproduirait l'alcool $C^8H^{10}O^2$, comme M. Berthelot a obtenu $C^4H^6O^2$ par l'hydrogène carboné C^4H^4 dans cette circonstance. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, et les alcalis de même.

Le chlore se combine au bicarbure d'ydrogène à volumes égaux, et produit un liquide qui a de grands rapports avec la liqueur des Hollandais : il est probable que le brome et l'iode se combinent aussi avec lui.

Lorsqu'on refroidit ce gaz à — 18°, il se condense en un liquide incolore dont la densité est 0,627; c'est le liquide le plus léger que l'on connaisse.

Pour brûler ce gaz, il faut le mêler avec 6 fois son volume d'oxy-

Digitized by Google

gène : la détonation est encore plus violente que celle produite par le gaz oléfiant. Il est composé, en poids, de :

Hydrogène.	14,28
Carbone.	85,72
	100,00

et en volumes, de 16 de vapeur de carbone, et de 16 d'hydrogène condensés en 4 volumes.

BICARBURE D'HYDROGÈNE, $C^{12}H^6 = 78$ ou 975.

Ce corps est un liquide incolore, dont l'odeur empyreumatique tient un peu de celle des amandes amères; à 0° il cristallise; il bout à + 85°,5; les cristaux fondent à + 5°,5. Sa densité est 0,85; celle de sa vapeur est 2,75; il brûle avec une flamme brillante qui répand d'abondantes fumées; la chaleur rouge le décompose en carbone et en gaz des marais. Le chlore s'y combine lentement à la lumière diffuse; mais, sous l'influence des rayons solaires, il se produit beaucoup d'acide chlorhydrique, et deux autres combinaisons, l'une solide et l'autre liquide. L'acide sulfurique, mis en contact avec ce corps, se colore en jaune sans dégager sensiblement de chaleur, et l'on voit se réunir à la surface un liquide incolore qui est soluble dans l'alcool.

Il est possible que ce carbure n'ait pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite. Son odeur d'amandes peut faire soupçonner la présence d'une certaine quantité de cyanogène ou d'acide cyanhydrique qui résultent toujours de la distillation des matières contenant des principes nitrogénés.

SESQUICARBURE D'HYDROGÈNE, $C^{12}H^8 = 80$ ou 100,0.

Ce carbure, qui reste liquide même à — 18°, a pour densité 0,86; il bout à + 85°; la densité de sa vapeur est 3,807. L'acide sulfurique, mis en contact avec lui, produit une très-forte chaleur : la masse noircit beaucoup, et se sépare en une couche inférieure noire, épaisse, qui est acide, et une couche supérieure liquide, jaunâtre, sur laquelle l'acide sulfurique n'exerce plus aucune action.

Ces trois corps se trouvent réunis dans le liquide qui se condense sous l'influence de la pression qu'on exerce pour comprimer le gaz; il s'y trouve un peu d'huile qui a échappé à la décomposition.

Digitized by Google

On ne connaît certainement pas encore tous les carbures d'hydrogène qui se forment lorsqu'on distille à de hautes températures les matières propres à fournir du gaz d'éclairage; ces carbures se dissolvent mutuellement, probablement en toutes proportions, et diffèrent entre eux par les diverses températures auxquelles ils entrent en ébullition. Ce n'est que par des distillations méthodiques que l'on peut espérer de les séparer; mais l'exécution en est souvent très-difficile.

Il faut toujours, pour plus de sûreté, commencer par distiller les carbures qui sont les plus volatils, pour ne conserver que le résidu dont le point d'ébullition est le plus élevé, et arrêter la distillation lorsque la température, cessant de s'élever, est parfaitement constante : éliminant ainsi, à chaque distillation, les plus volatils. Si l'on voulait, au contraire, procéder en arrêtant la distillation quand on voit le thermomètre s'élever subitement, et mettre successivement à part les produits les plus volatils, on ne serait jamais aussi certain de leur pureté.

Dans les produits de la distillation de la houille pour la fabrication du gaz d'éclairage, les tuyaux sont souvent obstrués par un dépôt solide qui contient un carbure d'hydrogène connu sous le nom de *naphtaline*. Dans les produits de la distillation de schistes bitumineux de la tourbe, on trouve un autre dépôt, solide aussi, nommé *paraffine*. La naphtaline n'a jusqu'ici qu'un intérêt purement scientifique; mais la paraffine peut être l'objet d'applications dans les arts, et nous parlerons en détail de ces deux corps en même temps que des carbures d'hydrogène, qui sont des huiles essentielles appartenant réellement par leur origine aux corps organiques.

GAZ D'ÉCLAIRAGE.

On peut préparer le gaz d'éclairage au moyen de toute substance qui par l'action de la chaleur produit des mélanges de carbures d'hydrogène et d'hydrogène, ou même de l'hydrogène seul : on donne à ce dernier le pouvoir éclairant qui lui manque, en plaçant dans sa flamme un corps infusible qui, par l'élévation de température qu'il acquiert, prend un éclat très-vif, et offre ainsi un avantage très-grand sur les autres modes, en raison de l'immobilité de la lumière. Ce mode d'éclairage a été imaginé par M. Lebon, ingénieur français, en 1785 : il distillait le bois, retirait le charbon, les produits liquides, et employait le gaz à l'éclairage. Il ne trouva personne en France qui voulût tenter l'épreuve en grand, et il fut ré-

Digitized by Google

duit à le porter en Angleterre. Murdoch y prépara le premier ce gaz grand, en 1802, avec la houille, et ce mode d'éclairage en finit par s'y généraliser; ce n'est que longtemps après qu'enfin on l'essaya à Paris.

Nous nous rappelons qu'en 1818 Gay-Lussac, qui prévoyait les accidents auxquels cet usage donnerait lieu par les explosions, nous disait à l'École polytechnique : « Si l'on s'était toujours éclairé par ce moyen, et que quelqu'un se fût présenté avec une bougie disant : J'ai solidifié le gaz, et je peux porter ma provision de lumière dans ma poche sans avoir à craindre d'accidents, on aurait été dans l'admiration, et l'on n'aurait pas manqué d'adopter ce nouveau moyen qui permettrait de transporter la lumière où l'on voudrait, au lieu de l'avoir fixée dans une place à demeure. »

Le gaz d'éclairage est généralement produit par la distillation des houilles grasses, puis par l'huile de poisson, l'huile de résine, les huiles grasses, les schistes bitumineux; enfin par la vapeur d'eau sur le charbon chauffé au rouge. La houille semble produire le gaz à meilleur marché; c'est pourquoi l'on préfère l'obtenir par sa distillation.

GAZ DE HOUILLE.

Lorsqu'on distille la houille à des températures élevées, on produit du coke; des matières volatiles qui par la condensation sont, les unes solides, les autres liquides; enfin des gaz très-mélangés, et dont les proportions relatives varient selon la température au moyen de laquelle on les a obtenus. En effet, les divers hydrogènes carbonés perdent une proportion d'autant plus grande de leur carbone qu'ils sont plus fortement chauffés : c'est pourquoi, au commencement de la distillation d'une cornue, le gaz, plus riche en carbone, est beaucoup plus éclairant; mais à la fin, la température étant au contraire très-haute, il y a beaucoup de carbone déposé, beaucoup d'hydrogène mis en liberté, et le produit donne une flamme bien moins éclairante. Comme on n'agit pas avec une seule cornue, mais avec un grand nombre, dont les unes commencent, les autres finissent, la composition de l'ensemble des produits est sensiblement la même pendant tous le cours de l'opération. M. Henry a donné l'analyse suivante d'un gaz d'éclairage de bonne qualité, fabriqué en Angleterre :

Hydrogène bicarboné.	8
Hydrogène protocarboné.	72

Digitized by Google

Oxyde de carbone. 13
Acide carbonique. 4
Acide sulfhydrique. 3

Nous ne connaissons pas les procédés suivis pour arriver à ce résultat. Il semble extraordinaire qu'on n'y indique pas d'hydrogène libre, car il y en a toujours; la proportion d'acide carbonique est un peu plus forte que d'ordinaire, et celle d'oxyde de carbone beaucoup plus, car souvent on n'en trouve que 5 à 6 pour 100. On y trouve aussi habituellement une quantité appréciable de gaz ammoniac, et il paraît même que, dans ce cas, la flamme est plus belle.

Le gaz obtenu avec les huiles est plus pur que celui de la houille; et quelle que soit la source, ainsi que nous l'avons dit, il est d'autant plus éclairant qu'il a été obtenu à une température plus basse.

On trouve une différence bien plus sensible dans le gaz provenant de la houille. Les tableaux suivants donneront une idée de ces variations; le premier donne la composition du gaz d'huile en volume.

Température de l'expérience.	Densité du gaz produit.	Carbures d'hydrogène absorbables par le chlore.	Hydrogène protocarboné.	Oxyde de Carbone.	Hydrogène.	Nitrogène.
1 rouge vif....	0,464	6	28,2	14,1	45,1	6,6
2 rouge.....	0,590	19	32,4	12,2	32,4	4
3 aussi basse que possible..	0,758	22,5	50,3	15,5	7,7	4
4 en grand à l'usine de M. Taylon...	0,896	38	46,5	9,5	3	3

Les trois premiers n'ont été obtenus que dans des expériences faites en petit par M. Henry. Dans la préparation en grand, la densité maximum du gaz est de 1,11; celle minimum, 0,674; mais moyennement, 0,85. C'est au moins ce qui résulte des nombreuses recherches de MM. Christison et Turner. On voit que la quantité d'hydrogène est d'autant plus grande que la température est plus élevée, et que sa densité diminue proportionnellement. On pourrait donc estimer le pouvoir éclairant du gaz par sa densité. On voit en même temps que la quantité d'oxyde de carbone semble d'autant plus faible que

Digitized by Google

la température est plus basse. Si l'on s'en rapporte au résultat du n° 4. L'hydrogène provenant de la décomposition des carbures d'hydrogène est d'autant plus abondant que la température est plus élevée, et il doit se former plus de dépôt de charbon sur les parois des cornues.

Le tableau suivant donne la composition du gaz de houille recueilli aux diverses époques de la production pendant une seule opération; les trois premiers successivement pendant la première heure, le quatrième après cinq heures de feu, le cinquième après dix heures.

Numéros.	Densité du gaz.	Carbures d'hydrogène absorbables par le chlore.	Hydrogène proto-carboné.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Nitrogène.
1	0,650	13	82,5	3,2	0	10
2	0,620	12	72	1,9	8,8	1,3
3	0,630	12	58	12,3	16	5,3
4	0,500	7	56	11	21,3	1,7
5	0,345	0	20	10	60	4,7

Ces analyses ne donnent pas la composition absolument exacte, car il s'y trouve de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique; mais ces acides avaient été éliminés avant les analyses par une dissolution de potasse, ainsi que le sulfure de carbone, qu'ils contiennent toujours en petite quantité. Afin de mieux comparer les compositions des gaz produits par ces deux modes de fabrication, nous donnons la moyenne de la composition du gaz de houille avec celle du gaz d'huile de l'usine de M. Taylor.

	Densité.	Carbures absorbables par le chlore.	Hydrogène proto-carboné.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Nitrogène.
Gaz de l'huile.	0,960	38	56,5	9,5	3	3
Moyenne du gaz de houille.	0,549	8,9	57,7	7,7	21,02	3,8

Le gaz de l'huile a nécessairement, d'après ces résultats, un pouvoir éclairant beaucoup plus considérable. On peut donc en dépenser un volume beaucoup moindre pour avoir la même quantité

Digitized by Google

de lumière; c'est pourquoi dans les usines considérables où l'on éclaire les ateliers au gaz, on préfère préparer le gaz par l'huile ou la résine, car on peut alors réduire sensiblement la capacité du gazomètre. En effet, d'après les expériences photométriques faites dans le but de comparer les intensités des lumières, on a vu que, le pouvoir éclairant du gaz de houille étant 1, celui de l'huile était au minimum 2, et pouvait même s'élever jusqu'à 4; mais dans l'application on ne le calcule que 2, c'est-à-dire que si pour éclairer les ateliers on devait brûler 50 mètres cubes de gaz de houille, on n'aurait besoin que de 25 de gaz d'huile au maximum. Les expériences directes ont donné les rapports suivants : pour produire la même lumière pendant une heure, on a consommé 110 litres de gaz de houille et 30 seulement d'huile; pendant le même temps une lampe-carcel brûlait 42 grammes d'huile.

On devra naturellement conclure de ces résultats que, pour le gaz portatif, il faudra toujours préférer le gaz d'huile ou de résine.

Dans la consommation, non-seulement il faut une certaine quantité de lumière, mais il faut encore un certain nombre de becs éclairants qui sont nécessités par le nombre et la position des ouvriers; si donc on ne peut limiter le nombre des becs, c'est sur leur diamètre que doit reposer l'économie, et il faut le faire en raison inverse du pouvoir éclairant.

On ne peut cependant pas toujours indiquer le choix de la matière destinée à produire le gaz, d'une manière absolue pour toutes les localités, car il est évident que le prix de revient de chaque mode doit varier considérablement selon les lieux. Si l'on ne peut tirer avantageusement parti du coke résultant de la distillation de la houille, quoiqu'en apparence elle soit plus économique comme achat de matière première, on devra y renoncer; si au contraire, elle semble plus chère que l'huile, mais que l'on puisse vendre le coke facilement, comme 10 hectolitres de houille donnent en moyenne 14 hectolitres de coke, on devra préférer la distillation de la houille. Enfin, selon que le prix du coke sera plus ou moins élevé comparativement à celui du gaz, on devra prolonger ou diminuer le temps de la distillation; car, en prolongeant la distillation, on produira plus de gaz, mais on usera plus de coke, ce qui sera avantageux si le gaz est cher et le coke bon marché; si c'était le contraire, on arrêterait plutôt la distillation, on produirait moins de gaz, mais on userait moins de coke.

Il faut donc se rendre bien compte de toutes ces circonstances

Digitized by Google

avant de décider quel est le mode de fabrication auquel on donnera la préférence, et ajouter à ces considérations le rendement de la houille dont on peut disposer. En effet, par la distillation en grand, on a trouvé que pour 1 kilogramme de diverses houilles on obtenait :

320	litres de gaz	avec le cannel-coal ;
230	—	avec la houille ordinaire d'Angleterre ;
210	—	avec celle de Saint-Étienne,

les trois opérations ayant été conduites de la même manière et pendant le même temps.

La distillation de la houille donne une quantité considérable de goudron de mauvaise qualité, qui dans un temps ne s'est vendu que 25 francs les 100 kilos. 1 hectolitre de houille donne en moyenne environ 400 kilogrammes de goudron. On en consomme maintenant une certaine quantité pour la fabrication du charbon de Paris.

La purification du gaz de houille est plus coûteuse que celle du gaz d'huile ou de résine, car il faut non-seulement absorber l'acide carbonique, mais encore l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique. Les usines à gaz payent un droit assez considérable aux industriels qui se chargent pour elles de cette purification, et cependant ils en retirent assez d'avantages par la grande quantité d'ammoniaque qu'ils en retirent, pour qu'ils dussent plutôt payer les compagnies que de se faire payer par elles.

Parmi les produits qui se forment dans la distillation de la houille, il y a toujours une grande quantité de cyanogène et de sulfocyanogène, d'où il résulte du cyanure et du sulfocyanure d'ammonium, qui reste dans les sels ammoniacaux que l'on produit, et c'est en général du sulfate d'ammoniaque que l'on vend souvent aux fabricants d'alun ; mais, comme le sulfate d'alumine qu'ils emploient contient une quantité assez considérable de fer, il se forme du bleu de Prusse que s'en sépare facilement, mais en même temps du sulfocyanure de fer colorant en rouge de sang les eaux-mères que l'on ne peut plus faire cristalliser, parce que le produit prendrait cette teinte, ce qui constituerait une perte très-préjudiciable.

APPAREIL DE LA FABRICATION DU GAZ DE HOUILLE.

La distillation de la houille s'opère dans des cornues en fonte ou en terre réfractaire. Ces dernières, plus économiques et plus durables, fournissent en outre plus de gaz que celles en fonte ; les ar-

Digitized by Google

giles que l'on emploie à Paris sont souvent celle de Forges ou celle de Montereau. On emploie ces argiles mélangées de ciment provenant des vieilles cornues, ou, à leur défaut, de la même argile calcinée au rouge. Ce ciment est pulvérisé et passé à travers un tamis qui ne laisse passer que le ciment de la grosseur nécessaire; le mélange doit être aussi intime que possible; puis on confectionne les cornues ayant la forme de demi-cylindres, sur des moules en bois formés de planches; la pâte, arrivée à consistance convenable, est d'abord étendue sur une planche posée à plat, et présentant une surface un peu plus grande dans tous les sens que les dimensions de la cornue. La pâte est battue avec un maillet en bois; on lui donne une épaisseur de 5 centimètres, et l'on monte successivement la pâte sur le moule posé sur cette couche qui constitue la partie inférieure de la cornue; pour cela on la roule en longs et gros rouleaux que l'on applique successivement, en les pétrissant fortement, sur les portions déjà placées, afin de ne pas laisser d'air interposé: ces cornues doivent être préparées longtemps d'avance, pour qu'elles puissent sécher lentement, d'abord dans des salles aérées, puis dans des salles chauffées graduellement et aussi parfaitement que possible avant d'être employées. Elles ont en moyenne une capacité de 1 $\frac{1}{2}$ hectolitre. La partie antérieure de ces cornues, qui est ouverte, a dans son épaisseur plusieurs trous destinés à recevoir des boulons au moyen desquels on adapte solidement les têtes A (*fig.* 69 et 69 *bis* et *ter*), qui portent le tuyau montant, B (69, vu de côté; 69 *bis*, vu en dessus, 69 *ter*, vu de face). A l'orifice de la cornue on pratique une rainure en saillie tout autour; elle s'engage exactetement dans une rainure en creux correspondante, pratiquée dans la plaque de fonte qui fait le bord de la tête : avant de la poser, on y introduit de l'argile délayée, pour rendre la fermeture plus hermétique.

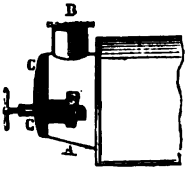


Fig. 69

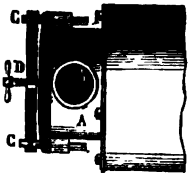


Fig. 69 *bis*.

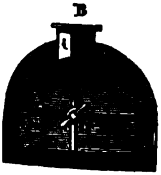


Fig. 69 *ter*.

Les têtes des cornues sont fermées par un obturateur C, C, en fonte, maintenu par la vis D engagée dans une barre de fer maintenue dans des soutiens. Quand on veut enlever les obturateurs pour vider ou charger les cornues, on dévisse D, et l'on dégage les soutiens pour enlever l'obturateur.

Digitized by Google

Les fours dont on se sert sont à 3 ou à 5 cornues; les foyers sont disposés pour brûler du coke ou le goudron provenant de la distillation : chacun de ces deux modes exige une disposition particulière.

FOUR A CINQ CORNUES, CHAUFFÉ AU COKE.

Ce four est représenté par les *fig.* 70 et 70 *bis* et *ter* : 70 est l'élévation de la face antérieure; 70 *bis*, la coupe suivant la ligne (x, y), de la *fig.* 70 *ter*, qui est la coupe selon la ligne (t, z) de la fig. 70 *bis*; — (*fig.* 70) A, porte du foyer; B, B.... plaques de fonte qui ferment les carneaux dans lesquels se trouvent les tubes de fonte; C, cendrier; D,D, orifices de l'entrée de l'air dans les tuyaux; E, plaque de fonte pleine, servant à fermer l'orifice du cendrier; F, F, plaques de fonte percées, laissant passer l'air qui alimente la combustion; G, G,... têtes des cornues, non munies de leurs obturateurs; H,H,... tubes de fonte partant de la partie supérieure des têtes, et destinés à conduire le gaz dans le barillet I, qui est supporté par des colonnes en fonte, K,K.

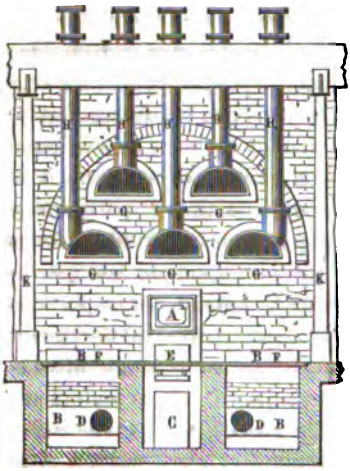


Fig. 70.

Les coupes représentées par les *fig.* 70 *bis* et *ter* permettent

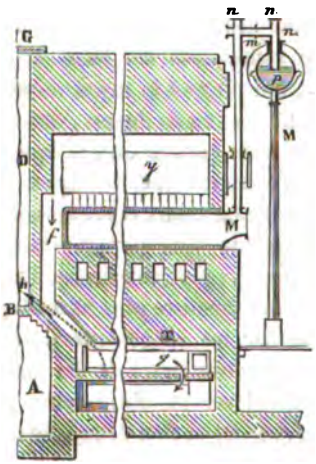


Fig. 70 *bis*.

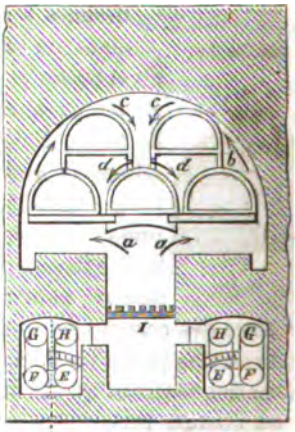


Fig. 70 *ter*.

Digitized by Google

de suivre la marche des gaz provenant de la combustion, qui est indiquée par les flèches *a, b, c, d, e, f, g,* en arrivant en *h*, ces gaz trouvent une issue par la cheminée traînante A, qui est commune à tous les fours d'un même massif. Quand on veut arrêter un four, on ferme la communication avec cette cheminée au moyen de la brique, B, que l'on fait mouvoir avec un ringard par le carneau D, que l'on recouvre lui-même d'une autre brique C.

On peut de même suivre la marche de l'air servant à alimenter la combustion; il entre dans les tubes en fonte E, qu'il traverse; passe dans les tubes F, qu'il traverse de même; remonte dans G, passe de là dans H, d'où il passe par les orifices K dans le foyer I. Ces tubes sont portés au rouge sombre par le passage des gaz de la combustion, et servent ainsi à échauffer l'air qui les traverse avant d'arriver sous la grille du foyer, ce qui augmente la température en diminuant la dépense de combustible.

Dans la *fig.* 70 *ter*, on voit la marche du gaz qui sort des cornues en passant par les tubes M, M,... dans le barillet P, et disposés de manière à être facilement démontés pour le nettoyage, quand on enlève les obturateurs N, N,... Le gaz des cornues des divers fours d'un même massif se réunit dans le barillet qui leur est commun, comme on le voit dans la *fig.* 70. Les tubes N, N,... plongeant de 3 centimètres environ dans le liquide du barillet, les cornues sont toutes isolées les unes des autres.

FOUR A TROIS CORNUES, CHAUFFÉ PAR LE GOUDRON.

La disposition du foyer pour la combustion du goudron est différente; il n'y a pas de grille, mais une aire en briques bien jointes, sur lesquelles la combustion s'opère : la *fig.* 71 présente la coupe suivant la ligne (x, y) de la *fig.* 71 *bis* et celle-ci la coupe suivant la ligne (t, z) de la *fig.* 71.

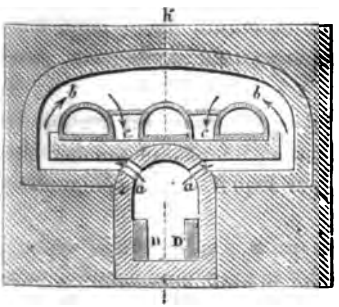


Fig. 71.

Le goudron arrive par une rigole en fonte B, sur l'aire A; la combustion est entretenue au moyen de l'air qui pénètre par l'ouverture C, pratiquée au-dessous de la rigole qui introduit le goudron, dont

Digitized by Google

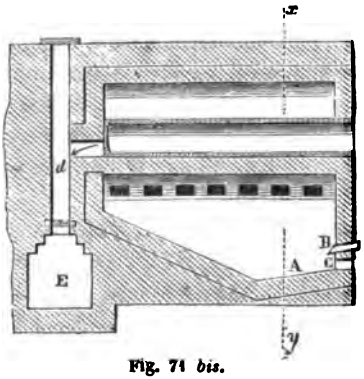


Fig. 71 *bis*.

la combustion est complète; le foyer doit avoir une plus grande hauteur que quand on brûle du coke, en raison de la flamme qui est très-longue; parce qu'on a reconnu que le foyer était bien plus rapidement détruit surtout par la vitrification des briques, la température étant plus élevée. Pour éviter des réparations trop coûteuses, on fait une sorte de chemise intérieure, D, D, en briques aussi réfractaires que l'on puisse se procurer, et que l'on peut renouveler sans autant de frais : c'est à cause de cette grande hauteur du foyer que l'on est réduit à n'employer que trois cornues ordinai. ement dans ces fours.

Le goudron doit arriver en filet continu; il part d'un réservoir en tôle que l'on place au-dessus des fours, ce qui est nécessaire pendant l'hiver, afin de le maintenir assez fluide pour qu'il coule facilement et n'obstrue pas les conduits qu'il doit traverser.

Les gaz provenant de la combustion suivent les chemins indiqués par les flèches *a*, *b*, *c*, et se rendent par *d* dans la cheminée commune E.

Ce système est employé de préférence dans les localités où l'on ne trouve pas facilement à écouler le goudron; mais à Paris, où l'on peut le placer facilement, on a calculé que ce mode de chauffage des fours reviendrait à un prix d'un tiers plus élevé que celui du chauffage au coke.

Les cornues reposent par leurs deux extrémités sur les murs des faces antérieures et postérieures du fourneau. Cette disposition permet d'enlever celles qu'il faut remplacer sans toucher aux autres et sans interrompre le travail.

Le liquide contenu dans le barillet sert à isoler les cornues les unes des autres, mais le niveau est maintenu constant par un tube-siphon faisant l'office de trop-plein, par lequel s'écoule le goudron qui vient s'y condenser.

Le gaz sort du barillet par un tuyau qui le conduit dans l'appareil réfrigérant, composé d'un système de tuyaux verticaux en fonte (*fig.* 72 et 72 *bis*, 72 présentant l'élévation et la coupe verticale; 72 *bis*, la coupe horizontale).

Digitized by Google

Le gaz arrive par le tuyau A, communiquant transversalement avec un autre B, qui les distribue dans les tubes verticaux *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* (*fig.* 71 *bis*); ces tubes plongent de 1 à 2 millimètres en C, dans le liquide contenu dans la caisse fermée en fonte G, qui se trouve à la partie inférieure; le gaz passe de l'eau dans les tubes *a'*, *b'*, *c'*, etc., après avoir ainsi cédé à l'eau une partie notable de son ammoniaque et le reste de son goudron; le niveau est maintenu par un tube-siphon disposé comme celui du barillet, pour l'écoulement du goudron principalement. Ces tuyaux sont suffisamment refroidis par le courant d'air; cependant, en été ce moyen ne serait pas assez efficace : souvent on fait arriver un courant d'eau sur les tuyaux, mais on préfère les renfermer dans une caisse en tôle D, qui reçoit l'eau froide par le tuyau inférieur E; l'eau échauffée sort par le tuyau supérieur F.

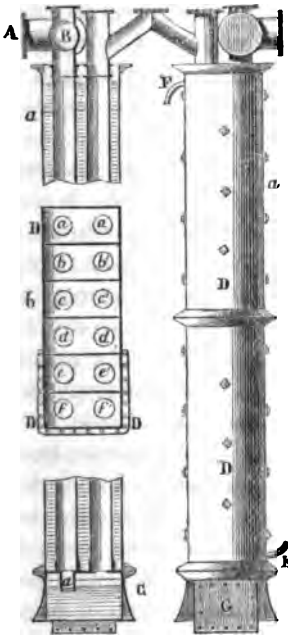


Fig. 72.

Dans ces réfrigérants on condense le goudron et de l'eau chargée de sels ammoniacaux; les tubes sont quelquefois tapissés de naphtaline imprégnée de goudron qui finit par les obstruer. Ce goudron peut être employé en place de bitume, ainsi qu'on l'avait espéré : on le chauffe en vase clos pour chasser l'eau et les carbures volatils qu'il contient, et que l'on recueille comme produit de cette distillation; il reste du brai sec.

En sortant des condensateurs, le gaz contient encore du sulfhydrate et du carbonate d'ammoniaque, du cyanure et du sulfocyanure d'ammonium, de l'acide carbonique, du sulfure de carbone, dont il est nécessaire de purger le gaz, principalement pour le sulfure de carbone qui par sa combustion produit non-seulement de l'acide carbonique, comme le gaz d'éclairage lui-même, mais aussi de l'acide sulfureux, nuisible en ce qu'il provoque la toux, et que, pénétrant les étoffes, il s'y change en acide sulfurique qui les brûle. Cette épuration ne peut s'obtenir que par des agents chimiques que l'on dispose convenablement dans des épurateurs dont la capacité est de 1 ½ à 2 mètres cubes.

Digitized by Google

La figure 73 montre la coupe verticale d'un épurateur. Il est construit en tôle assemblée par des rivets; le gaz arrive par le tuyau A, situé à la partie inférieure, et en montant traverse les claies B, B,... en tôle percée de trous et en lattes que l'on recouvre de la matière épurante : le gaz qui a traversé ces claies passe dans un espace C,C, ménagé par une cloison en tôle, et à l'extrémité inférieure duquel est disposé un tuyau d'où il peut se rendre dans un autre épurateur. L'expérience a montré qu'il y avait avantage à faire traverser le gaz en montant, et non en descendant. Le couvercle D est à fermeture hydraulique.

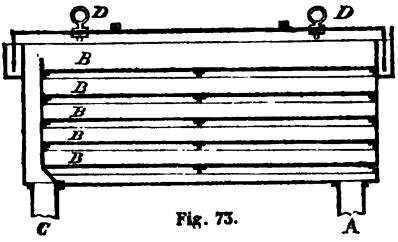


Fig. 73.

On peut disposer méthodiquement les épurateurs de manière que l'opération ne soit jamais arrêtée pendant que l'on change la matière épurante de l'un d'eux lorsqu'elle a perdu ses qualités efficaces, comme on peut le voir dans la figure 74. Quatre épurateurs A, B, C, D, sont placés carrément; au centre se trouve une cloche E, qui, au moyen d'une autre qui est à l'intérieur, forme une fermeture hydraulique. On représente cette cloche sans son couvercle, pour faire apercevoir la disposition intérieure. La cloche intérieure est munie de diaphragmes chargés de distribuer le gaz qui arrive par le tuyau central H, d'où il passe dans le tube *a* de l'épurateur A; il en sort par le tube *b*, et revient ainsi dans un autre compartiment de la cloche, d'où il va par *c* dans l'épurateur B ; de là, par *d*, il vient par *e* dans l'épurateur C, ressort par *f*. Ce tube le conduit dans la cloche, d'où il passe, par le tuyau I, dans une autre série d'épurateurs; l'épurateur D se trouve isolé, et l'on peut renouveler la matière épurante.

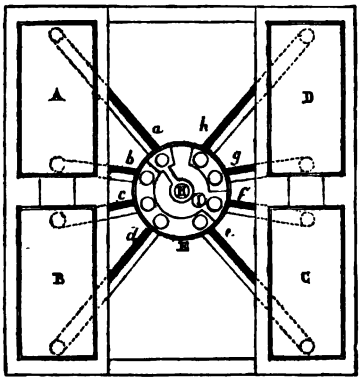


Fig. 74.

On change les communications en faisant tourner la cloche dont chaque quart de tour met le tuyau central H en communication successive avec *a*, *c*, *e*, *g*.

Digitized by Google

Le tuyau I de la cloche du dernier système d'épurateurs est en communication directe avec le gazomètre.

Les matières que l'on emploie pour l'épuration et qui doivent absorber, en se combinant avec elles, les substances que nous avons citées, sont la chaux hydratée, qui absorbe l'acide carbonique et une partie de l'acide sulfhydrique : elle est mêlée avec de la mousse ou du foin humides ; les combinaisons ammoniacales sont absorbées par le sulfate de chaux, qui produit, par la décomposition du carbonate d'ammoniaque, du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque. Dans l'autre série d'épurateurs on doit employer des agents capables d'absorber l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque. M. Penot emploie pour remplir ce but du sulfate de plomb : on y a substitué le chlorure de manganèse qui provient de la fabrication du chlore, et qui n'a que très-peu de valeur, ainsi que le sulfate de fer, lequel, n'ayant pas besoin d'être de qualité supérieure, ne revient qu'à cinq ou six francs les cent kilos. Dans quelques usines en Angleterre, on se sert en outre d'oxyde de fer. Un industriel, en France, emploie le procédé suivant : Les matières épurantes sont mélangées, comme celles des autres fabricants, avec du sable, de la sciure de bois, du poussier de coke grossier, pour que la matière soit plus facilement traversée par le gaz. M. Laming revivifie sa matière épurante ferrugineuse par le même procédé que suit un autre industriel pour les matières manganésiennes. Ces métaux sont transformés en sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque, lorsque, la transformation étant complète, la matière est devenue inerte. Après avoir été humectés et exposés à l'air, ces sulfures métalliques se changent en sulfates en peu de temps, si l'on a soin de renouveler les surfaces, et le mélange peut être employé de nouveau. En y mêlant de la chaux, on obtient un autre résultat important : les oxydes de ces métaux, mis en liberté, peuvent absorber l'acide sulfhydrique libre ; et non-seulement il se forme des sulfures, mais encore il se dépose du soufre : ce dernier résultat est la conséquence de la suroxydation des oxydes de fer et de manganèse ; l'acide sulfhydrique les change en protosulfure, et non en sulfure correspondant au degré d'oxydation existant : il y a donc une quantité d'hydrogène nécessairement employée à ramener ces oxydes à l'état d'oxyde MO, et une quantité correspondante de soufre mise en liberté.

Une grande partie de l'ammoniaque du commerce provient des eaux recueillies dans les condensateurs et des sels ammoniacaux qui se produisent dans les épurateurs. Ce sont MM. Martin et Badin de

Digitized by Google

Lyon qui les premiers ont eu l'idée de retirer directement l'ammoniaque des eaux condensées pour leur fabrication d'orseille. Quelques années après, M. Mallet exploita cette même branche d'industrie à Paris.

Dans les grandes usines, le gaz, avant d'arriver dans les tuyaux condensateurs, passe dans de larges tuyaux souterrains qui laissent écouler dans des citernes le goudron et les eaux ammoniacales; c'est principalement dans ces tuyaux que se dépose la naphtaline. A la suite des condensateurs, pour achever le dépôt du goudron, on dispose un large cylindre en fonte, séparé en deux compartiments remplis de coke, dans lequel le gaz passe avant de se rendre dans les épurateurs.

Le gaz, en sortant du dernier épurateur, se rend, au moyen d'un tuyau branché C, dans le gazomètre A (*fig.*75); la figure 75 *bis* représente le plan du gazomètre; la figure *a*, la coupe verticale. A est une cloche en tôle assemblée par des rivets, et dont le diamètre est généralement double de la hauteur : les dimensions ordinaires sont : 12 mètres pour la hauteur, 24 à 25 pour le diamètre. Lorsqu'on a voulu dépasser ces dimensions, les résultats n'ont pas été satisfaisants. La cloche plonge dans une cuve B,B, en maçonnerie hydraulique, parce qu'elle doit toujours être pleine d'eau. Le tuyau C,C, par lequel arrive le gaz, remonte jusqu'au niveau supérieur; le tuyau D,D, de départ, est au même niveau, et traverse comme le premier le fond de la cuve, lequel, à cette place, est fermé par une plaque de tôle F,F. La cloche du gazomètre est équilibrée par des contre-poids E,E, qui sont destinés à empêcher que le poids de la cloche n'augmente la pression que subit le gaz à son arrivée; ces contre-poids sont diminués lorsqu'on veut, au contraire, augmenter la pression pour forcer le gaz à s'écouler par le tube de distribution D,D; cette diminution des contre-poids s'obtient en enlevant un certain nombre des rondelles de fonte dont ils sont formés. Ils sont d'ailleurs suspendus à des chaînes passant sur des poulies supportées par des colonnes en fonte ou en bois qui servent à maintenir la cloche au moyen de galets rou-

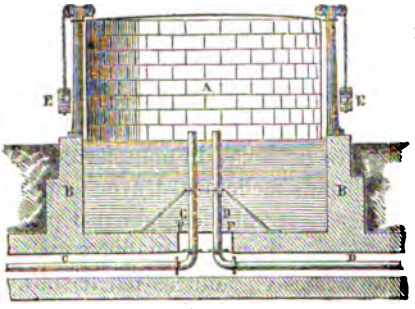


Fig. 75.

Digitized by Google

lants sur des bandes de fer méplat, soutenues par ces colonnes.

Le plan (*fig.* 75 *bis*) fait voir que la cloche est maintenue par quatre colonnes semblables; mais, si les gazomètres sont de grande dimension, on augmente leur nombre, toujours en nombre pair.

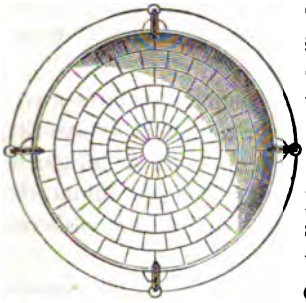


Fig. 75 *bis*.

Il ne faut pas que la pression, pour l'arrivée du gaz dans les gazomètres, dépasse 10 centimètres, car alors le gaz s'échapperait par les fissures et les jointures des cornues et des diverses parties de l'appareil. Ordinairement on ne donne pas une pression supérieure à 7 centimètres; on peut l'augmenter ou la diminuer à volonté, en diminuant ou augmentant l'ouverture des valves des tuyaux par lesquels le gaz se distribue.

FABRICATION DU GAZ DE RÉSINE ET D'HUILE.

La résine est placée dans un réservoir en tôle divisé en deux compartiments C et D (*fig.* 76), par un diaphragme, également en tôle et percé de trous. La résine placée dans la partie C fond, et coule par les trous du diaphragme dans la partie D, à laquelle est adapté un robinet par lequel on la fait écouler dans la cornue B par l'entonnoir E. La cornue est remplie à moitié de coke, qui, étant incandescent, décompose la résine qui tombe sur lui; le gaz produit se dégage par le tuyau H, qui plonge dans un réservoir en tôle I, destiné à recueillir les vapeurs des carbures d'hydrogène condensables par le refroidissement que produit un courant d'eau froide circulant dans la double enveloppe K. Le gaz sort du réservoir par le tuyau L, et se rend dans le barillet M, dans lequel se condensent encore des carbures. Le gaz se rend ensuite directement du barillet dans le gazomètre; il n'est pas nécessaire d'employer d'épurateurs. Le réservoir I est muni

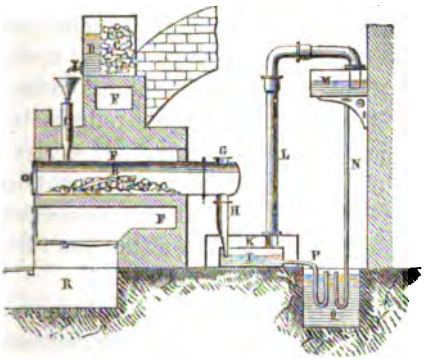


Fig. 76.

Digitized by Google

d'un tube-siphon P, qui sert de trop-plein, et le barillet est pourvu d'un tube semblable N. Ces trop-pleins amènent les carbures condensés dans une rigole Q, d'où on les prend pour les faire repasser dans la cornue en les versant sur la résine, dans la partie C du réservoir.

Les cornues sont munies d'une ouverture G, laquelle est fermée avec un obturateur que l'on enlève pour nettoyer au besoin le tuyau H, quand il s'engorge. Elles sont chauffées par un foyer A; les gaz de la combustion passent par les espaces F, F, circulent autour des cornues, montent par le carneau supérieur, échauffent le réservoir C,D, et font liquéfier la résine.

Cette fabrication est plus simple, et le gaz, ayant un pouvoir éclairant double de celui de la houille, est préférable pour l'éclairage des usines.

ÉCLAIRAGE AU GAZ HYDROGÈNE.

MM. Selligue et Jobard ont pris, en 1834, un brevet pour la fabrication d'un gaz d'éclairage provenant de la décomposition de l'eau par le charbon incandescent, procédé qui procure le gaz hydrogène à bas prix; dans cette opération, il se forme en même temps de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique : on absorbe ce dernier gaz, et il ne reste que les deux premiers; mais, comme ces gaz n'ont qu'un très-faible pouvoir éclairant, ces industriels les faisaient passer dans des cylindres en fonte remplis de chaînes de fer ou de ferraille que l'on portait au rouge, et sur lesquelles coulait un filet continu d'huile provenant de la distillation des schistes bitumineux; le gaz hydrogène s'en saturait, acquérait ainsi un pouvoir éclairant puissant, et la flamme n'était pas fuligineuse.

En 1847 M. Gillard a imaginé d'employer le gaz hydrogène, produit par le même procédé, sans faire intervenir aucun carbure d'hydrogène : le pouvoir éclairant est produit, dans ce système, par une sorte de mèche cylindre en treillage fait avec du fil de platine qui, porté au rouge par la combustion du gaz, donne une lumière blanche très-belle, ayant l'immense avantage d'être fixe et de ne pas fatiguer la vue comme une lumière vacillante.

L'appareil consiste en cornues de fonte de 2 mètres de long, leur diamètre est de 34 centimètres; l'épaisseur des parois est de 24 millimètres; elles sont montées comme à l'ordinaire, mais disposées de manière qu'elles puissent supporter sans inconvénients

Digitized by Google

la plus haute température possible, ce qui est nécessaire pour que l'oxygène de l'eau ne produise presque que de l'acide carbonique et très-peu d'oxyde de carbone.

La vapeur d'eau produite par un générateur chauffé au moyen de la chaleur perdue arrive dans les cornues par des tuyaux courbés en U, qui en occupent toute la longueur; ils sont percés d'une infinité d'ouvertures garnies de cylindres de porcelaine qui sont traversés par un trou d'un petit diamètre; ils ne sont pas altérés comme le métal qui, s'oxydant, obstruait les ouvertures. La vapeur d'eau arrive ainsi très-divisée sur le charbon de bois, qui occupe la moitié de la cornue environ. Le chargement est de 25 kilos.

Cette vapeur d'eau, lancée par une pression de 5 atmosphères, n'étant pas à une température élevée, refroidit le charbon et ralentit la production du gaz : M. Bouilhet a paré à cet inconvénient en faisant passer la vapeur du générateur dans des tubes de fonte où elle est surchauffée. Cette modification fait économiser un tiers du combustible.

On absorbait autrefois le gaz acide carbonique au moyen de la chaux, dont il fallait 1 kilogramme par mètre cube de mélange de gaz; maintenant cette épuration, au lieu d'être une charge, est un bénéfice pour ces usines, depuis que l'on fait absorber l'acide carbonique par des cristaux de soude (carbonate de soude), afin de produire du bicarbonate de cette base.

Ce gaz est inodore, et ne peut noircir ni les peintures, ni l'argenterie, ni les dorures; il brûle sans aucune fumée. Dans l'usine de M. Christofle il est employé avec un grand succès, non-seulement pour l'éclairage, mais encore pour faire les soudures; les ouvriers nous ont déclaré, pendant l'examen que nous avons été chargé de faire de ce système avec M. Jacquelain, qu'ils pourraient travailler à cette lumière beaucoup plus longtemps qu'avec le gaz de houille sans en être aussi fatigués, ce qui tient certainement à la fixité de cette lumière.

On a reproché à ce gaz son manque d'odeur, qui ne permet pas de s'apercevoir quand il y a des fuites, d'où il pourrait résulter des accidents par le gaz oxyde de carbone qu'il contient, gaz qui se trouve aussi dans les produits de la distillation de la houille, et presque dans la même proportion; mais ce dernier a toujours une odeur fétide qui permet de reconnaître une fuite dès qu'elle existe : il serait facile de remédier à cet inconvénient. On fait aussi une objection sérieuse au sujet des ajutages en platine, qui, placés sur la

Digitized by Google

voie publique, pourraient tenter la cupidité. Ces objections tombent cependant complétement pour les applications dans les ateliers, et les ouvriers feraient avec beaucoup plus de facilité et moins de fatigue pour la vue la même quantité d'ouvrage.

Les expériences photométriques auxquelles nous avons dû soumettre ce gaz nous ont donné le résultat suivant : la lumière d'une lampe Carcel étant représentée par 100, celle d'un bec ordinaire de ce gaz était 130; les nombreuses expériences faites sur le gaz de houille lui ont donné une valeur moyenne de 127. Ce gaz hydrogène, brûlé dans ces conditions, a donc un pouvoir éclairant plus grand que celui du gaz de houille.

Les becs que l'on emploie dans la combustion sont les mêmes pour tous ces gaz; ils sont disposés comme ceux des lampes d'Argant. Au lieu de mèche, qui est inutile, le gaz sort par de petites ouvertures pratiquées à la partie supérieure du bec. Leur nombre varie cependant; il y en a ordinairement vingt, ayant un diamètre de $\frac{1}{2}$ millimètre. La forme, le diamètre de la cheminée et sa hauteur ne sont pas indifférents, car de là en grande partie dépend la longueur de la flamme, qui doit avoir 8 centimètres pour être dans la meilleure condition éclairante : cette condition est d'être près du point où la flamme deviendrait fuligineuse, sans arriver jusque-là. Davy, qui a fait de nombreuses expériences pour démontrer quelles étaient les causes produisant les flammes les plus lumineuses, a obtenu le résultat que la pratique a confirmé. Les cheminées ont 20 centimètres de haut; si le gaz brûle naturellement sans fumée, comme l'hydrogène surtout, on pourra leur donner un diamètre plus grand, parce qu'on n'a pas besoin d'activer le tirage; s'il était trop fort, on ne pourrait qu'y perdre, parce qu'on produirait moins de lumière, si la flamme, quoique non fuligineuse, contenait du charbon, parce qu'on déterminerait trop vite sa combustion complète, et qu'il n'en resterait plus assez dans la flamme pour la rendre éclairante.

Si, au contraire, l'épuration du gaz n'a pu l'empêcher de brûler avec une fumée plus ou moins abondante, il faudra diminuer leur diamètre pour activer le tirage et faciliter la combustion du charbon qui se trouve en trop grande quantité dans le gaz.

Il résulte des expériences nombreuses de MM. Christison et Turner sur le gaz de houille, que le diamètre des cheminées doit être à leur hauteur, en moyenne, dans les rapports de 8 à 3, 12 à 5, 13 à 6, et seulement 15 à 9, ces nombres représentant des dixièmes de pou-

Digitized by Google

ces anglais, ou, en centimètres, 2,03 à 0,76; 3,05 à 1,27; 3,3 à 1,52; et 3,81 à 2,03.

Il est très-difficile d'établir en chiffres un prix de revient du gaz, les matières premières et les produits obtenus variant de prix selon les localités, et à diverses époques pour une même localité. Mais on peut rendre ce calcul facile, en donnant : 1° les quantités de matières employées pour produire un volume déterminé de gaz; 2° les quantités de goudron, de résidus d'épuration pouvant être employés à la production de l'ammoniaque; 3° les quantités respectives des divers gaz que l'on doit consommer dans un temps donné pour avoir la même quantité de lumière. Nous prendrons les moyennes pour tous les nombres; autrement il faudrait donner à ces comptes une étendue trop considérable. Nous supposerons pour la production du gaz de houille l'emploi de cornues en terre, qui durent plus longtemps, coûtent moins, et donnent plus de gaz pour une même quantité de matière.

100 kilogrammes de houille, représentant 120 litres, produisent 25 mètres cubes de gaz, 183 litres de coke mesuré ras, et 3 kilogrammes 708 grammes de goudron en dépensant 91 litres 1/2 de coke.

1 kilogramme d'huile donne 833 litres de gaz.

100 mètres cubes de gaz de houille dépensent donc 400 kilogrammes ou 4 hectolitres 80 litres de houille, plus 93 kilogrammes 667 grammes ou 3 hectolitres 67 litres de coke comme combustible. On produit, en même temps que le gaz, 187 kilogrammes 667 grammes de coke, ou 9 hectolitres 60 litres de coke et 14 kilogrammes 834 grammes de goudron.

100 mètres cubes de gaz d'huile dépensent 120 kilogrammes d'huile, et seulement moitié du coke nécessaire pour la production du gaz de houille, car il faut une chaleur ménagée. Soit 1 hectolitre 84 litres de coke.

Mais comme, dans la pratique, 100 mètres cubes de gaz d'huile équivalent à 350 de gaz de houille, 29 mètres cubes de gaz d'huile, en nombre rond, vaudront autant que 100 mètres cubes de gaz de houille; il suit de là que, pour cette quantité équivalente de gaz, la dépense se trouve réduite pour le gaz d'huile à 34 kilogrammes 800 grammes d'huile, en brûlant un peu plus d'un demi-hectolitre de coke.

Le gaz hydrogène pour éclairage consomme 25 kilogrammes de charbon de bois pour produire 100 mètres cubes de gaz épuré d'acide carbonique, et comme combustible, si l'on emploie la vapeur

Digitized by Google

surchauffée, 47 kilogrammes 917 grammes de coke ou 1 hectolitre 88 litres de coke. Nos calculs, faits dans les circonstances les plus défavorables, nous ont donné pour prix de revient du mètre cube 0 fr. 16 c., et nous pouvons estimer qu'il ne reviendrait pas à plus de 0 fr., 10 c. dans les circonstances normales.

Il faut joindre à ces éléments d'évaluation la consommation que l'on doit faire de chacun de ces gaz pendant une heure, pour avoir sensiblement la même quantité de lumière.

Pendant une heure on consomme :

Gaz de houille.	160 litres.
Gaz de l'huile.	46 —
Gaz hydrogène.	227 —

Le gaz de l'huile n'a pas besoin d'épuration : il n'y a donc pas de frais à ajouter, ni de bénéfices.

Le gaz de la houille a besoin de plusieurs sortes d'épurations coûtant un prix assez élevé aux compagnies, qui ne font pas elles-mêmes cette opération; elles payent une somme convenue à des industriels qui s'en chargent, et qui y trouvent des bénéfices considérables, car on estime a plus de 100,000 kilogrammes les sels ammoniacaux qu'ils retirent de toutes les usines à gaz, qui, au lieu de payer pour cette épuration, devraient la mettre aux enchères : les soumissionnaires certainement ne leur manqueraient pas.

Le gaz hydrogène doit être épuré de l'acide carbonique; mais la Société de Passy a concédé le droit d'épuration à un industriel qui emploie cet acide pour produire du bicarbonate de soude; l'épuration lui rapporte donc un certain bénéfice qui doit entrer en ligne de compte.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone s'unit à l'oxygène en diverses proportions, et produit ainsi un oxyde et six acides au moins, dont quelques-uns, provenant de réactions sur les corps organiques, devront être étudiés en détail dans la partie de cet ouvrage où l'on traitera de la chimie organique.

Ces combinaisons sont l'oxyde de carbone, dont la formule est CO ; l'acide carbonique, qui est représenté par CO^2; l'acide oxalique, par C^2O^3, en le supposant anhydre; l'acide méroxalique, par C^3O^4; l'acide rhodizonique, par C^7O^7, qui ainsi est supposé sans eau et serait un isomère de l'oxyde de carbone; l'acide mellitique, par C^4O^3, et l'a-

Digitized by Google

cide croconique, par C^5O^4. Ces trois derniers, ainsi que l'acide oxalique, ne peuvent exister sans eau, à moins qu'ils ne soient combinés avec des bases, et sont ainsi constitués : C^2O^3,HO ; C^7O^7, 3 HO ; C^4O^3, HO; enfin C^5O^4,HO.

OXYDE DE CARBONE, CO = 14 ou 175, 1 litre pèse 1gr,264.

L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley. C'est un gaz incolore, inodore, insipide; sa densité est 0,968; la chaleur et l'électricité sont sans action sur ce corps; il est inflammable et brûle avec une flamme bleue; il n'entretient pas la combustion, ni la respiration des animaux; il est même extrêmement toxique, c'est ce qui résulte des expériences de M. Leblanc : il suffit de $\frac{1}{100}$ de ce gaz dans l'air pour faire périr un oiseau. C'est principalement à la présence de ce gaz que l'on doit attribuer l'asphyxie par le charbon; car il ce produit toujours en quantité d'autant plus considérable que le charbon est en plus grand excès dans un fourneau; c'est lui, et non l'acide carbonique qui l'accompagne, qui cause la mort : dans tous les cas, il produit des maux de tête très-violents. Il n'est pas soluble dans l'eau.

L'oxygène est sans action sur ce gaz à froid, mais à chaud il le transforme en acide carbonique. Son affinité pour l'oxygène à chaud est assez grande pour qu'il réduise à l'état métallique un grand nombre d'oxydes; c'est ainsi que dans les hauts fourneaux l'oxyde de fer est réduit : il agit de même sur certains sels. Les sels de sous-oxyde de cuivre l'absorbent, surtout le sous-chlorure dissous dans l'acide chlorhydrique. On se sert quelquefois de cette propriété pour séparer ce gaz dans les analyses de mélanges de gaz. Il réduit même à froid les sels d'or. M. Levol, qui a découvert cette propriété, a donné en même temps ainsi un moyen de reconnaître la présence de ce gaz.

Le chlore est sans action sur ce gaz dans l'obscurité; mais si l'on mêle ces deux gaz en volumes égaux, et qu'on les expose à la lumière solaire, on voit le volume diminuer rapidement, se réduire à moitié et se décolorer.

On peut obtenir le gaz oxyde de carbone par un grand nombre de procédés; mais ils ne le donnent pas tous au même degré de pureté. On l'obtient en chauffant au rouge dans une cornue de grès un mélange d'oxyde de zinc et de charbon : c'est par ce moyen que Priestley l'a découvert en cherchant le phlogistique. La réaction est

Digitized by Google

très-simple : $ZnO + C = Zn + CO$. On peut aussi le préparer en chauffant du charbon dans un tube de grès ou de porcelaine B (*fig.* 77). On fait passer alors un courant faible de gaz acide carbonique, qui se dégage d'un flacon A. La transformation s'opère ainsi : $CO^2 + C = 2\ CO$. Une partie de l'acide carbonique échappant toujours à la réaction, on fait passer le gaz dans un flacon laveur C, contenant une dissolution de potasse ou un lait de chaux qui absorbe tout l'acide carbonique. Le procédé qui en produit le plus consiste à chauffer dans une cornue de grès un mélange de carbonate de chaux (du marbre de préférence) en poudre et de charbon de bois que l'on a préalablement fortement calciné; le charbon décompose l'acide carbonique du calcaire dès que la cornue est chauffée au rouge; il reste de la chaux caustique, $CaO,CO^2 + C = CAO + 2\ CO$. On peut remplacer le carbonate de chaux par celui de baryte; ce qui donne de la baryte caustique à peu de frais.

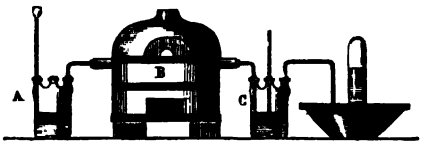


Fig. 77.

L'oxyde de carbone obtenu par ces divers moyens n'est jamais tout à fait pur, le charbon retenant toujours plus ou moins d'hydrogène qui se mêle à l'oxyde de carbone, et que l'on ne peut lui enlever comme l'acide carbonique. Dulong a conseillé d'employer l'acide oxalique ou le sel d'oseille, qui est un mélange de bi et de quadrioxalate de potasse, et de les traiter par l'acide sulfurique concentré. L'acide oxalique, ainsi qu'on a pu le voir dans nos préliminaires sur les combinaisons du carbone et de l'oxygène, est un de ces acides qui ne peuvent exister sans eau ou sans être combinés avec une base. Si, par un moyen quelconque, on lui enlève ou son eau ou la base qui est combinée avec lui, il devient libre; mais en même temps il se décompose : sa composition est alors représentée par C^2O^3, qui se dédouble en volumes égaux d'oxyde de carbone CO, et d'acide carbonique, dont la formule est CO^2. On a donc un mélange de ces deux gaz seulement, en absorbant l'acide carbonique par un alcali, chaux éteinte en poudre ou potasse en dissolution; l'oxyde de carbone seul et parfaitement pur se dégage. C'est au moyen de l'acide sulfurique concentré que l'on produit la réaction. On mêle ordinairement 1 partie d'acide oxalique cristallisé, qui contient 3 équivalents d'eau, avec 5 d'acide sulfurique concentré; ce qui est beaucoup plus qu'il ne faudrait : car alors on emploie près de $6\frac{1}{2}$ équivalents d'acide

Digitized by Google

sulfurique monohydraté pour 1 d'acide oxalique. En employant un peu moins que moitié de cette quantité, c'est-à-dire 3 équivalents d'acide sulfurique, on aurait l'équation suivante : C^2O^3, 3 HO $+ 3\,SO^3HO = CO + CO^2 + 3\,(SO^3, 2\,HO)$. On met un excès d'acide pour que la réaction se fasse plus facilement.

L'oxyde de carbone est composé, en poids, de :

Carbone.	42,85
Oxygène.	57,15
	100,00

et en volume, de 1 de vapeur de carbone, et 1 d'oxygène sans condensation.

Quelques chimistes adoptent encore l'opinion de Gay-Lussac au sujet du volume de la vapeur de carbone, et représentent cette composition par 2 volumes de vapeur de carbone et 1 d'oxygène, les 3 volumes condensés en 2 volumes; et ils représentent la composition de l'acide carbonique par volumes égaux de vapeur de carbone et d'oxygène condensés de moitié. Mais cette dernière hypothèse n'est pas probable : on ne connaît pas de gaz composés de volumes égaux qui présentent de condensation, hors les hydrogènes carbonés, qui, bien qu'à volumes égaux, peuvent présenter un grand nombre de condensations diverses; mais seuls jusqu'ici ils ont fait exception avec les combinaisons du carbone et du nitrogène, qui donnent trois composés isomères. Il est donc probable que, s'il y a condensation dans l'acide carbonique, il n'y en a pas dans le gaz oxyde de carbone, et que l'opinion de Berzélius, qui d'ailleurs est plus généralement adoptée maintenant, est la vraie; et c'est celle que nous avons cru devoir préférer.

L'oxyde de carbone qui se produit naturellement en grande quantité dans les hauts fourneaux, étant combustible, on a utilisé depuis très-longtemps la flamme qui sort de leurs gueulards, en la faisant passer alternativement dans deux fours jumeaux placés à la partie supérieure, pour cuire de la chaux ou de la brique. Depuis quinze ou vingt ans on a cherché à employer ce gaz pour l'affinage de la fonte ou pour chauffer les chaudières des machines soufflantes de ces fourneaux, et l'on a donné cet emploi de l'oxyde de carbone comme une chose nouvelle. Dans quelques usines à cuivre d'Angleterre, on le prépare au moyen d'une anthracite qui serait d'un très-mauvais usage par elle-même. Les foyers des fourneaux à réverbère ont une grande profondeur; et il se fait naturellement de l'oxyde de carbone, qui

Digitized by Google

produit la flamme nécessaire à ces sortes de four, flamme que ne donne pas l'anthracite directement. Nous aurons à décrire ce procédé en traitant de la métallurgie du cuivre.

ACIDE CARBONIQUE, $CO^2 = 22$, ou 275. 1 litre pèse 1gr,98.

L'acide carbonique a été trouvé dans le seizième siècle par Paracelse et Van Helmont, qui, l'ayant retiré des pierres calcaires, lui donnèrent le nom *d'acide crayeux*. Peu de temps après, le second de ces chimistes reconnut que ce gaz se dégageait aussi des liquides en fermentation, et se produisait pendant la combustion du charbon : ils en reconnurent les propriétés principales, sans pouvoir cependant connaître sa composition. Black vit que ce gaz était absorbé par les alcalis, et qu'alors ils faisaient effervescence comme les calcaires, lorsqu'on les traitait par les acides. Priestley le trouva dans l'air atmosphérique; mais aucun de ces chimistes ne connut sa composition.

Lavoisier, en 1775, reconnut la nature de ses éléments, et établit même sa composition, non par l'analyse, mais par la synthèse. Berzélius ne trouva qu'une différence insignifiante entre ses résultats et ceux de Lavoisier. MM. Dumas et Stas ont enfin déterminé de la manière la plus rigoureuse sa composition, qui diffère un peu des résultats de Lavoisier et de Berzélius. Nous décrirons l'opération par laquelle MM. Dumas et Stas ont obtenu leurs résultats.

L'acide carbonique existe dans la nature, dans l'air, et dissous dans l'eau : on le trouve aussi à l'état de combinaison avec un grand nombre d'oxydes métalliques formant des carbonates, dont l'un est une des roches les plus abondantes : c'est le carbonate de chaux à l'état de marbre, de craie, etc. Nous ne devons nous occuper ici que de l'acide libre.

Les volcans en produisent des quantités considérables, même longtemps après leur extinction : il se dégage alors des fissures du terrain qui les avoisine; dans les galeries des mines de houille, surtout sur la rive droite du Rhin, il s'en dégage très-abondamment. Souvent les cavités qui existent dans le sol en sont remplies : la grotte du Chien, près de Naples, est un des exemples les plus connus de ce fait; ce gaz n'y est pas seul, car il est très-odorant. Dans les puits que l'on creuse, il en sort quelquefois une quantité assez grande pour asphyxier les ouvriers qui y travaillent; certaines caves sont dans le même cas : ce qui, de même, a souvent produit de funestes accidents.

Digitized by Google

Il n'est donc pas étonnant, d'après ce que nous venons de dire, que l'air atmosphérique en contienne toujours : à ces causes il faut encore ajouter l'acide carbonique résultant de la combustion dans les foyers, de la respiration des animaux, des diverses fermentations, de la décomposition spontanée des matières organiques. Il résulte de ces faits que, si les végétaux ne décomposaient pas l'acide carbonique de l'air, sous l'influence de la lumière solaire, en s'emparant du carbone et en rendant à l'air l'oxygène, la proportion d'acide carbonique dans l'air irait toujours en augmentant; mais cet acte de la végétation maintient la proportion de ce gaz dans l'air, sans qu'on trouve par l'analyse qu'elle augmente ni ne diminue.

L'acide carbonique se trouve aussi en dissolution dans les eaux de toute nature; dans quelques lieux, et surtout dans le voisinage des volcans, les sources donnent des eaux assez chargées de ce gaz pour être mousseuses.

L'acide carbonique, à la température et à la pression ordinaires, est un gaz incolore : son odeur est très-faible, mais piquante cependant, et sa saveur légèrement aigre; sa densité est 1,529, plus de 1 fois $\frac{1}{2}$ celle de l'air : aussi peut-on le verser comme un liquide d'un vase dans un autre. Soumis à une pression de 36 atmosphères à 0° il se liquéfie; et ce liquide, soumis à une température de — 70°, se solidifie et présente la transparence de la glace la plus pure : l'acide carbonique liquide, en s'évaporant par une ouverture capillaire du vase qui le renferme, produit un tel froid par son expansion subite qu'il se solidifie en neige. On connaît donc ce corps sous trois états que nous étudierons successivement.

A l'état de gaz, il éteint les corps en combustion, et n'est point inflammable : il n'est pas propre à la respiration des animaux, mais il n'est pas vénéneux comme l'oxyde de carbone : les accidents qu'on attribuait à l'acide carbonique étaient en grande partie dus à la présence de l'oxyde de carbone.

Des expériences récentes, dues à M. Dumas, ont montré, en effet, qu'un animal peut graduellement parvenir à vivre dans un atmosphère contenant 25 à 30 pour 100 d'acide carbonique.

La chaleur est sans action sur ce gaz : si on le soumet à l'action d'une série d'étincelles électriques, il se décompose, en partie seulement, en oxygène et oxyde de carbone. On a vu cependant que l'oxyde de carbone mêlé avec de l'oxygène était changé en acide carbonique par l'étincelle électrique. Ces actions inverses se produisent souvent : ainsi de l'hydrogène mêlé de nitrogène donne de

Digitized by Google

l'ammoniaque par l'étincelle électrique ; de l'ammoniaque traitée de même donne de l'hydrogène et du nitrogène.

L'acide carbonique rougit faiblement la teinture du tournesol, à laquelle il donne seulement l'apparence du rouge vineux ; M. Malagutti a annoncé que, si l'on comprime l'acide carbonique à 2 atmosphères dans un vase contenant de la teinture du tournesol, elle prend alors la teinte rouge *pelure d'ognon*, comme par les acides énergiques. Ce résultat est fort difficile à expliquer. En effet, quelle que soit la quantité d'acide carbonique que l'on fasse agir à la pression ordinaire sur cette teinture, elle ne prend jamais cette nuance ; il faudrait donc que, sous l'influence de la pression, il prît un état isomérique particulier qui lui donnât des propriétés acides plus énergiques, ce qui est possible. S'il en était autrement, c'est que, dans cette expérience, l'acide carbonique aurait entraîné un peu de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique qui avait servi à le préparer : il serait important de vérifier le fait avec les précautions les plus minutieuses, en lavant, par exemple, le gaz produit dans deux flacons dans lesquels on aurait mis des dissolutions de bicarbonate de potasse ou de soude.

L'hydrogène le décompose à la température rouge : il se forme de l'eau et de l'oxyde de carbone $CO^2 + H = CO + HO$. Nous avons vu que le charbon le décompose aussi dans les mêmes conditions de chaleur, et que c'était un des procédés par lesquels on obtenait l'oxyde de carbone. Le nitrogène, le chlore, le soufre, ne le décomposent pas.

Les métaux alcalins le décomposent en s'emparant de tout l'oxygène et en mettant le charbon en liberté ; ceux qui décomposent l'eau à froid sous l'influence des acides, le fer, le zinc, etc., le décomposent aussi, mais seulement en oxyde de carbone qui se dégage, et en oxygène dont le métal s'empare : c'est aussi l'un des moyens qui servent à obtenir l'oxyde de carbone.

L'eau peut en dissoudre environ son volume, à la pression ordinaire. La solubilité augmente en même temps que la pression, mais non proportionnellement, comme on l'avait cru. Ainsi M. Couerbe a constaté que, sous une pression de 7 atmosphères, l'eau ne dissolvait que 5 fois son volume de gaz acide carbonique.

L'eau chargée ainsi d'acide carbonique est mousseuse et agréable à boire. On vend souvent à Paris, sous le nom d'*eau de Selz*, une eau qui est simplement chargée d'acide carbonique. Les fabricants dont l'eau est ainsi préparée la vendent à un prix plus bas que ceux qui font de véritable eau de Seltz, mais elle ne remplit pas certaine-

Digitized by Google

ment le but que les médecins qui l'ont ordonnée veulent atteindre.

On a imaginé pour la préparation de ces eaux des appareils très-ingénieux, dans lesquels le gaz se comprime de lui-même; nous en donnerons la description en parlant des eaux minérales artificielles. On emploie encore quelquefois une pompe foulante pour comprimer le gaz et en charger ces eaux; mais elles ont toujours un goût particulier très-désagréable, dû aux pistons graissés de la pompe : aussi ce moyen est-il de plus en plus abandonné.

L'acide carbonique à l'état de gaz est employé en Allemagne sous forme de bains, de douches, depuis que le docteur Struve, savant distingué, eut l'idée de plonger sa jambe malade dans l'atmosphère d'acide carbonique qui se dégage d'une des sources de Marienbad : il éprouva d'abord un fourmillement, puis une chaleur qui finit par déterminer une sueur abondante à la jambe; les douleurs disparurent, et il put, à son grand étonnement, s'en aller sans béquille et sans s'appuyer sur un bras ; il continua pendant quelque temps, et s'en alla guéri. L'application de ce moyen est établie maintenant à Marienbad, Carlsbad, Killingen, Éger, Manheim, etc. Il est étonnant qu'un service semblable ne soit pas encore organisé à Vichy et autres établissements de bains en France.

M. Boussingault, à la séance du 30 avril 1855, a fait connaître, après la communication des résultats qui viennent d'être cités, les observations qu'il avait eu lieu de faire sur l'action d'une atmosphère chargée d'acide carbonique dans les cavités d'anciennes exploitations de soufre dans la Nouvelle-Grenade, au fond desquelles des oiseaux, des serpents, des insectes, gisaient, tués par les gaz qui remplissaient ces cavités.

On trouve dans quelques contrées des portions de terrain en entonnoir, ayant habituellement au fond un étang autour duquel la végétation est florissante et dont l'air est asphyxiant par l'acide carbonique qui en occupe le fond; et les animaux attirés par la vue de l'eau y meurent asphyxiés, comme à la Nouvelle-Grenade.

En y pénétrant, on éprouvait bientôt un vif picotement aux yeux, et un sentiment de chaleur qu'il compare à celui que l'on éprouverait dans un bain d'air chauffé à + 45 ou 48 degrés. Cette sensation de chaleur avait fait penser à M. Boussingault que la température de ces cavités devait être sensiblement supérieure à celle de l'air extérieur : un thermomètre y fut plongé pendant 1 heure et indiquait + 19°,5, tandis que le thermomètre extérieur marquait + 22°,2, quoique placé à l'ombre.

Digitized by Google

La sensation de chaleur était donc due exclusivement à l'action du gaz remplissant cette cavité, gaz dont il voulut alors déterminer sur place la composition : il obtint le résultat suivant.

Acide carbonique. . .	95
Air atmosphérique. . .	5
Acide sulfhydrique. . .	traces
	100

Les ouvriers qui exploitent ces soufrières perdent quelquefois complétement la vue, et, dans tous les cas, elle s'affaiblit beaucoup ; ce qui n'étonna pas M. Boussingault, puisque, après un séjour momentané seulement, il avait éprouvé chaque fois aux yeux un picotement douloureux.

Quelle peut être la cause de l'effet de chaleur considérable que l'on éprouve dans une atmosphère d'acide carbonique? Il y a certainement une réaction chimique : il serait intéressant de rechercher s'il ne se produit pas de l'oxyde de carbone et de l'eau.

La dissolution d'acide carbonique dans l'eau exposée à la température de l'ébullition abandonne entièrement son acide carbonique : le même effet se produit si l'on place cette dissolution sous le récipient d'une machine pneumatique et que l'on fasse le vide.

Lorsqu'on met l'acide carbonique en contact avec certains oxydes métalliques, ils l'absorbent plus ou moins rapidement pour former des carbonates. On se sert de cette propriété pour le séparer dans les analyses de gaz, pour doser le carbone sous cette forme dans les analyses organiques, dans celles des combustibles, de la fonte de fer et de l'acier. Pour le caractériser, on emploie, d'après cela, l'eau de chaux, c'est-à-dire la dissolution filtrée de chaux dans l'eau : cette base l'absorbe, et produit à l'instant un dépôt blanc de carbonate de chaux insoluble dans l'eau, si la chaux est en quantité convenable; car, si l'on traitait ce dépôt une fois formé par une nouvelle quantité, suffisante, d'acide carbonique, le dépôt disparaîtrait : c'est par cette action de l'acide carbonique que les eaux se chargent de carbonate de chaux, qu'elles contiennent quelquefois en quantité considérable. Des expériences récentes de M. Bineau ont montré que de même, que l'acide carbonique tient le carbonate de chaux en dissolution dans l'eau, ce sel retient l'acide carbonique.

L'acide carbonique, étant un acide faible, car il ne donne qu'une nuance vineuse à la teinture de tournesol, et n'est que très-peu soluble dans l'eau, est chassé de ses combinaisons par la plupart des autres acides; et la chaleur seule suffit pour l'en dégager, à moins que la

Digitized by Google

base ne soit un alcali, comme la potasse, la soude ou la baryte. Il est donc facile d'obtenir ce gaz par l'un ou l'autre de ces moyens; mais on choisit ordinairement l'action des acides, si ce n'est dans quelques cas particuliers.

On l'obtient en général en traitant le carbonate de chaux, qui est le plus commun, par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique. Le choix de l'acide dépend de l'état d'agrégation du calcaire. Si c'est du marbre, qui est compacte, on emploie l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de calcium qui résulte de la réaction est extrêmement soluble dans l'eau, et que la surface du marbre, étant toujours libre, reste en contact avec l'acide qui peut continuer son action sans interruption. L'équation suivante explique la réaction :

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2.$$

Mais si le carbonate de chaux est au contraire sans cohésion, comme la craie, il faut employer l'acide sulfurique, qui ne pourrait servir dans l'autre cas, parce que sa réaction produit du sulfate de chaux ou plâtre, lequel, peu soluble dans l'eau, encroûterait bientôt les fragments de marbre et empêcherait le contact de l'acide avec le calcaire et l'action se trouverait ainsi complétement arrêtée. Mais, la craie étant très-divisée, l'emploi de l'acide sulfurique est possible, parce que l'enveloppe de sulfate de chaux ne peut avoir assez d'épaisseur sur chaque parcelle de craie pour arrêter l'action; elle ne fait que la retarder juste assez pour régulariser le dégagement. On ne pourrait pas, au contraire, employer dans ce cas l'acide chlorhydrique, à cause de l'extrême solubilité du chlorure de calcium produit : il en résulterait une action si vive et si tumultueuse que la matière sortirait presque en entier du vase, et les bouchons de l'appareil pourraient sauter, les tubes de dégagement ne présentant pas une section assez grande pour suffire à la rapidité de ce dégagement. L'opération est représentée par l'équation suivante : $CaO,CO^2 + SO^3 = CaO,SO^3 + CO^2$, en faisant abstraction de l'eau, qui n'intervient en rien dans la réaction.

L'appareil consiste dans un flacon à tubulures dans lequel on met le calcaire, et que l'on remplit aux deux tiers d'eau; à l'une des tubulures on adapte un tube droit à entonnoir pour verser l'acide, à l'autre un tube à dégagement; l'appareil est exactement le même que celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. On peut aussi l'obtenir en chauffant un carbonate à une température plus ou moins élevée, selon l'énergie de la base; il faut en excepter cependant les carbonates alcalins et celui de baryte. Dans les analyses

Digitized by Google

organiques pour le dosage du nitrogène, on dégage le courant d'acide carbonique qui est nécessaire pour entraîner les gaz et vapeurs, au moyen du carbonate de plomb ou mieux du bicarbonate de soude.

L'acide carbonique en dissolution dans l'eau se comporte comme à l'état de gaz, c'est-à-dire qu'il rougit faiblement le tournesol, et précipite l'eau de chaux. Si l'on met du fer dans cette dissolution, il s'y oxyde et se dissout à l'état de bicarbonate : le cuivre, le plomb, le zinc, etc., se comportent de même. Il dissout aussi le phosphate de chaux qui se trouve dans le sol, soit naturellement, soit qu'il y ait été ajouté dans les engrais, et le rend ainsi susceptible de passer dans la séve des plantes qui le retiennent, ainsi que le carbonate de chaux qui a été dissous de la même manière. C'est ainsi que les animaux herbivores trouvent naturellement dans les plantes qui leur servent de nourriture la matière qui doit constituer leurs os.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

M. Faraday est parvenu le premier à liquéfier ce gaz. Pour obtenir ce résultat, il introduisit d'abord, dans un tube doublement recourbé et très-épais, du carbonate d'ammoniaque, puis de l'acide sulfurique concentré dans une autre portion du tube; il ferma alors le tube à la lampe d'émailleur. En renversant le tube, les deux corps se mêlant, l'acide sulfurique fait dégager l'acide carbonique qui, ne trouvant point d'issue, se comprime lui-même et vient se condenser dans la portion libre du tube que l'on plonge dans un mélange réfrigérant. Il se présente alors sous la forme d'un liquide incolore, très-mobile, dont le pouvoir réfringent est très-faible. Il ne se dissout pas dans l'eau en quantité sensible; mais il est très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Selon Thilorier, sa densité est : 0,9 à — 20°
0,84 à 0°
0,6 à + 30°

M. Faraday a reconnu que cette condensation s'opérait sous une pression de 36 atmosphères à 0°. Il n'est donc pas étonnant que, quand on veut ouvrir les tubes qui le contiennent, ils éclatent en produisant une explosion violente : cette explosion a même souvent lieu spontanément, si les tubes ne sont pas extrêmement forts. Dans tous les cas, on ne doit essayer cette expérience qu'avec la plus grande prudence.

M. Berthelot a proposé un moyen très-simple pour liquéfier tous les gaz coercibles. Il remplit exactement de mercure un tube très-

Digitized by Google

épais, fermé à l'une de ses extrémités et effilé à l'autre. On chauffe ensuite le mercure pour en chasser une partie par la dilatation : on le met en communication avec le tube par lequel se dégage le gaz que l'on veut condenser, et on laisse refroidir le mercure, dont la contraction permet aux gaz de pénétrer dans la portion du tube qu'il laisse libre lorsque le refroidissement est complet, et il est bon même de le forcer par de la glace; on ferme la partie effilée au chalumeau. Si l'on chauffe alors de nouveau le mercure, sa dilatation comprime le gaz, qui peut se liquéfier si le tube est assez résistant.

M. Brunet a comprimé l'acide carbonique au moyen d'une pompe foulante pour le liquéfier dans le but d'essayer de réaliser l'idée de H. Davy de remplacer la vapeur d'eau, dans les machines, par des gaz liquéfiés. Les essais qui ont été faits jusqu'ici n'ont pas réalisé les espérances que l'on avait conçues.

Thilorier imagina, quelque temps après, un appareil dans lequel l'opération se fait d'après le même principe que dans l'expérience de M. Faraday, mais avec des dimensions capables d'en produire de grandes quantités. L'appareil est composé de deux parties distinctes et séparées : elles consistent en deux cylindres en fonte (*fig.* 78), dont l'un, A, sert de générateur; l'autre, B, est le récipient. Ces cylindres sont garnis de cercles épais en fer forgé, pour augmenter la résistance; dans le principe on n'avait pas pris cette précaution, et M. Hervy, préparateur de chimie à l'École de pharmacie, périt victime de l'explosion du générateur, auquel il avait imprimé des oscillations trop rapides. Quelque temps avant ce malheur, M. Hare, se défiant de la résistance de la fonte, avait fait construire un appareil semblable, mais en fer forgé, qui offre une résistance beaucoup plus grande.

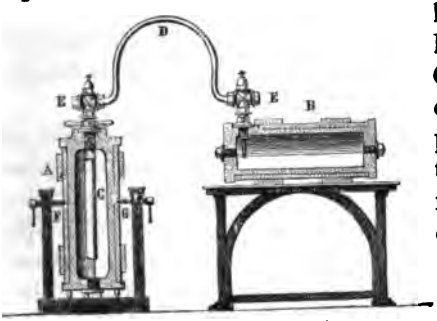


Fig. 78.

Maintenant ces cylindres sont formés de trois enveloppes : la portion intérieure est un cylindre de plomb, exactement enveloppé par un cylindre épais en cuivre rouge, garni en dehors d'un système de cercles en fer forgé, épais, recouvrant le cylindre de cuivre dans toute sa hauteur, et dont les bases sont couvertes de disques en fer

Digitized by Google

plus épais que les cercles et reliées ensemble par de fortes tringles de fer, et maintenues par des écrous.

On introduit dans le générateur 2 kilogrammes au plus de bicarbonate de soude, sur lequel on verse 4 $\frac{1}{2}$ litres d'eau à + 35°; on fait descendre alors dans le mélange un cylindre en cuivre, C, contenant 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré; ce cylindre est assez long pour ne point se renverser, de telle sorte que l'acide ne peut se répandre sur le carbonate. On ferme alors l'ouverture du générateur au moyen d'une vis qui, s'appliquant sur une lame de plomb, ferme l'appareil hermétiquement. Ce générateur est suspendu par deux pointes FG en fer, placées un peu au-dessus du milieu de sa hauteur, pour qu'il puisse garder la position verticale quand il est suspendu. Lorsque l'on veut commencer l'opération, on fait légèrement osciller le générateur, pour faire passer une petite portion de l'acide sur le carbonate. Il est important de conduire cette opération lentement; car la température s'élève chaque fois que l'acide s'écoule, la tension de l'acide carbonique augmente considérablement, et l'on courrait risque de produire une explosion, malgré la grande résistance des appareils, dont les pas de vis sont en général beaucoup trop fins et trop peu profonds.

L'appareil étant hermétiquement fermé, l'acide carbonique ne peut se dégager, et, sa tension devenant d'environ 100 atmosphères, il se liquéfie dans le générateur et y reste au-dessus de la dissolution saline.

Quand la décomposition est achevée, on adapte au générateur un tube en cuivre, D, qui se fixe au moyen de deux brides sur les tubes qui surmontent les robinets, pour le mettre en communication avec un récipient construit exactement de la même manière que le générateur. On ouvre les robinets E,E', dont les ouvertures sont fermées par des balles de plomb, et la distillation s'opère d'elle-même; car le générateur a été échauffé par la réaction, et le récipient est froid: aussi s'opère-t-elle facilement et en peu de temps. Il faut faire la distillation au bout de 8 à 10 minutes; on a remarqué que, si l'on attend trop longtemps ou si l'on veut distiller dès que l'opération est terminée, on n'obtient pas autant d'acide.

Lorsqu'une distillation est achevée, on sépare le générateur, on dévisse la fermeture; on le vide pour recommencer une nouvelle opération, et ainsi de suite cinq ou six fois; on peut obtenir de cette manière 5 ou 6 litres d'acide carbonique liquide.

M. Natterer, à Vienne, a construit un appareil au moyen duquel on

Digitized by Google

peut comprimer facilement par une pompe foulante les gaz coercibles dans un récipient en fer forgé; c'est au moyen de cet appareil que l'on a obtenu en quantité notable le protoxyde de nitrogène liquide. M. Bianqui a modifié cet appareil d'une manière heureuse, et c'est celui qu'il a construit qui sert maintenant à la Faculté des sciences pour la liquéfaction de ce gaz.

Le gaz que l'on veut liquéfier est préparé d'avance; on en remplit des gazomètres d'où on le fait passer, en le desséchant, dans des sacs en étoffe imperméable, que l'on adapte à la pompe pour les comprimer.

Le récipient A est placé au milieu d'un réservoir B (*fig.* 79 et 79 *bis*), dans lequel on met de la glace; à la partie inférieure on a

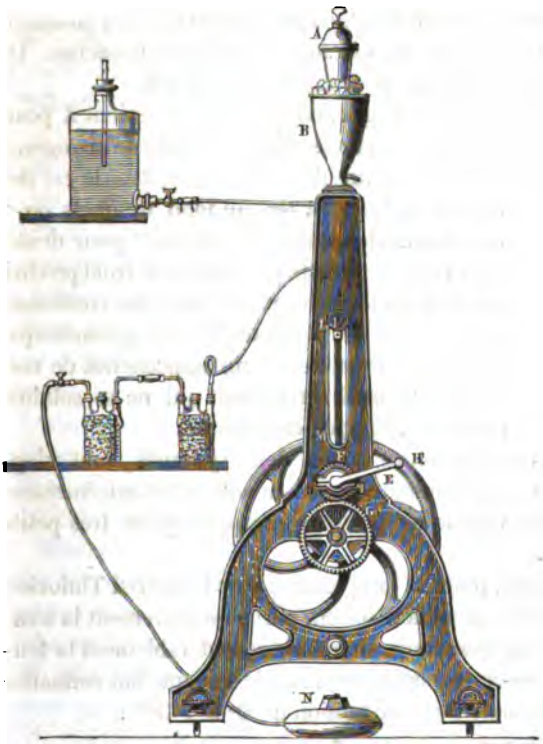


Fig. 79.

Fig. 79 *bis*.

disposé un petit tube par lequel la glace fondue s'écoule dans un cylindre C qui enveloppe la pompe, dont le piston, sans cette précaution, s'échaufferait considérablement. La tige du piston passe à

Digitized by Google

travers un second cylindre D, qui reçoit un courant d'eau à 0° pour le refroidir; elle passe à travers deux boîtes à cuir. La pompe est mise en mouvement par une manivelle E qui fait tourner une roue dentée F engrenant la roue G, d'un plus grand diamètre, montée sur le même arbre que le volant H.

L'appareil est disposé sur un châssis en fonte, posant sur des vis qui permettent de le mettre d'aplomb quand il est en place. Lorsqu'on veut le mouvoir, on fait remonter les vis; il pose alors sur des galets tournants. Le mouvement de la tige du piston de la pompe est maintenu verticalement au moyen des galets J, J, roulant dans les glissoires L, M. Le gaz est introduit dans des sacs N en étoffe imperméable, que l'on met en communication avec le corps de pompe au moyen de tuyaux en caoutchouc, en lui faisant traverser au moins un flacon plein de chlorure de calcium O pour le dessécher. On exerce une pression sur le sac pour faire passer le gaz.

Lorsqu'on a ainsi condensé le gaz, on dévisse le récipient A pour faire sortir le liquide en vapeur; si c'est du protoxyde de nitrogène, on dispose des tubes, fermés par une des extrémités, dans le col des flacons B (*fig.* 79 *ter*) au fond desquels on a mis de l'acide sulfurique concentré pour dessécher l'air : sans cette précaution, le froid produit par le liquide arrivant dans le tube condenserait à sa surface extérieure l'eau hygrométrique sous forme de givre, ce qui empêcherait de voir si l'on a recueilli du produit qui ne se solidifie pas comme l'acide carbonique.

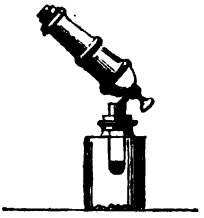


Fig. 79 *ter*.

Aux récipients condensateurs de ces deux systèmes, sont adaptés des robinets de dégagement, dont l'ouverture est extrêmement petite, afin que la vapeur ne puisse s'échapper qu'en très-petite quantité à la fois.

Nous avons dit que, pour sa préparation avec l'appareil Thilorier, il fallait conduire lentement la réaction, parce qu'autrement la température, en s'élevant beaucoup, augmente considérablement la tension, et pourrait causer des accidents; la table suivante fait connaître la progression croissante de cette tension de 0° à + 30° :

Température.	Tension.	
à 0°.	36 atmosphères.	
+ 5°.	40	id.
+ 10°.	44,5	id.
+ 15°.	50	id.

Digitized by Google

+ 20°.	56,4	id.
+ 25°.	64,5	id.
+ 30°.	73,5	id.

Thilorier avait calculé que la pression augmentait d'une atmosphère par chaque degré du thermomètre centigrade.

ACIDE CARBONIQUE SOLIDE.

Thilorier découvrit, en 1835, que l'acide carbonique liquide, en passant de l'état liquide à l'état de gaz, est tellement refroidi par suite de son expansion subite, que la température peut être évaluée à près de — 100°, et qu'alors il se solidifie. Pour le recueillir sous cette forme, Thilorier imagina une sorte de récipient en cuivre A, en forme de boîte (*fig.* 80 et 80 *bis*). Le bec du robinet par lequel on fait dégager la vapeur s'engage dans le tuyau B, auquel correspond une lame courbe C, qui imprime un mouvement de rotation aux vapeurs qui se condensent et forment comme une boule de neige; après avoir laissé le dégagement se faire pendant un certain temps, on ferme le robinet et l'on ouvre la boîte, dans laquelle on trouve une masse blanche poreuse, qui est l'acide carbonique.

Fig. 80 et 80 *bis*.

Dans cet état il se volatilise lentement, parce qu'il produit un froid considérable qui le maintient; si on le comprime avec force, il se conserve plus longtemps.

Lorsqu'on fait cette opération, la quantité de produit que l'on obtient varie beaucoup suivant la température de l'atmosphère; ainsi à 0° on obtient dix fois plus d'acide solide qu'à + 30°.

L'acide carbonique solide est plus dense que celui qui est liquide. M. Mitchell, ayant introduit de ce dernier dans un tube de verre très-résistant et muni d'un robinet, le plaça dans un mélange d'acide solide et d'éther : le liquide se congela, et la partie solidifiée tomba au fond du liquide.

M. Mitchell pense que l'acide solide fond à — 65°. Thilorier a estimé que le froid produit par l'évaporation de l'acide carbonique solide était à — 95° environ; M. Pouillet, avec le thermomètre à air, a trouvé — 79°; M. Mitchell — 89°. Lorsqu'on le mêle avec l'éther anhydre, Thilorier et M. Mitchell ont trouvé — 98°. Ces résultats ne peuvent être regardés que comme approximatifs : ce qu'il y a de certain, c'est que ce froid est plus considérable que celui qu'on

Digitized by Google

obtient par tout autre moyen connu, si ce n'est celui résultant de l'évaporation du protoxyde de nitrogène liquide.

On peut, au moyen de ce mélange, solidifier quatre fois son poids de mercure. Le métal est alors aussi mou que le plomb : on peut le mouler en médailles, le marteler; si l'on plonge dans ce mélange des tubes secs dans lesquels on fait arriver du chlore, du protoxyde de nitrogène, de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, etc., ces gaz s'y liquéfient immédiatement; le cyanogène s'y solidifie.

M. Faraday, au moyen de ce mélange, et en comprimant le gaz à 40 atmosphères dans des tubes en verre ou en cuivre, a liquéfié le gaz oléfiant, le fluorure de silicium et l'acide chlorhydrique. Il a solidifié, après liquéfaction, les acides bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, hypochlorique, sulfureux, protoxyde de nitrogène, ammoniaque, chlore, cyanogène, hydrogène arsénié. Lorsqu'on expose l'acide carbonique liquide à ce froid, il se prend en une masse d'apparence vitreuse et transparente. L'oxygène, l'hydrogène, le nitrogène, le bioxyde de nitrogène, l'oxyde de carbone, n'ont pu jusqu'ici être liquéfiés.

La composition de l'acide carbonique peut être déterminée beaucoup plus facilement par la synthèse que par l'analyse. L'expérience se fait d'une manière commode et prompte, au moyen d'un ballon A (*fig.* 81) garni d'une douille B, portant un robinet qui peut être dévissé. On soude un fil de platine terminé par une petite capsule D du même métal, dans laquelle on place un fragment de charbon de bois récemment chauffé à la température du rouge-blanc; on visse ensuite le robinet, et l'on fait le vide pour remplir ensuite le ballon d'oxygène, après quoi l'on ferme le robinet. On chauffe alors un peu le ballon, et l'on ouvre un instant le robinet pour faire sortir une petite partie du gaz, après l'avoir plongé dans le mercure; le gaz, en refroidissant, diminue de volume, et le mercure remonte dans le col dès qu'on ouvre le robinet, que l'on ne referme que quand le refroidissement est complet; le mercure a dû remonter à environ la moitié de la longueur du col. On expose alors le charbon qui est dans l'intérieur du ballon au foyer d'un porte-lentille E, qui détermine sa combustion; celle-ci continue ensuite d'elle-même : lorsqu'elle est terminée, on laisse

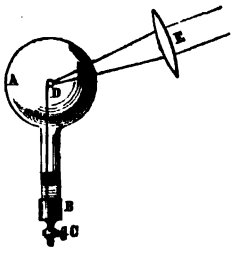


Fig. 81.

Digitized by Google

refroidir le ballon pour le reporter sur le bain de mercure, en ayant soin de le disposer de manière que le niveau extérieur soit le même que quand on a fait pénétrer le mercure, afin d'avoir la même pression : on ouvre alors le robinet, et l'on voit que le niveau du mercure ne change pas dans l'intérieur du ballon. Il est évident que le volume du gaz acide carbonique formé est égal à celui du gaz oxygène qui l'a produit : on peut donc en conclure et sa constitution et sa composition; car on connaît la densité de l'oxygène, celle de l'acide carbonique, et par suite le poids de chacun d'eux; la différence représente le poids du carbone. MM. Dumas et Stas ont déterminé directement cette composition par la combustion du carbone sous divers états. Nous décrivons cette expérience, qui est un modèle de précision par les précautions habiles qui ont été prises afin d'éviter toute cause d'erreur. Ces expériences étaient d'une importance extrême, puisque non-seulement elles devaient donner la composition réelle du diamant, mais encore servir à déterminer l'équivalent exact du carbone; ce qui était nécessaire pour établir avec exactitude les équivalents de toutes les combinaisons de ce corps et des substances organiques.

Ces habiles chimistes ont opéré sur le graphite naturel, sur celui qui provient des hauts fourneaux, enfin sur le diamant. La combustion du graphite naturel s'est opérée avec éclat; l'oxygène a été absorbé facilement et presqu'en entier.

Le graphite artificiel, au contraire, n'a pu brûler qu'avec beaucoup de peine, et, pendant tout le temps de l'expérience, l'acide carbonique était mêlé avec une très-grande quantité d'oxygène.

Le diamant brûle, au contraire, avec une extrême facilité : tout l'oxygène est transformé en acide carbonique, quand bien même le diamant est en gros cristaux. Ces divers corps ont donné pour résultats les nombres 74,980 pour le graphite naturel, 74,982 pour le graphite artificiel, 75,005 pour le diamant, comme équivalent du carbone, celui de l'oxygène étant pris pour 100. Ces nombres sont tous les moyennes des dernières expériences faites sur chacun de ces corps, et la moyenne de ces trois résultats est 74,989; et si l'on part de l'hydrogène = 1, l'équivalent du carbone devient 5,999. Nous avons compté cet équivalent 75 dans la série de l'oxygène, et 6 dans celle de l'hydrogène; ce sont les nombres admis, et qui sont aussi près de la vérité qu'il soit possible de le désirer.

En admettant que l'oxyde de carbone soit composé de volumes égaux de vapeur de carbone et d'oxygène sans condensation, on

Digitized by Google

doit conclure de ces résultats que l'acide carbonique est composé d'un volume de vapeur de carbone et de 2 d'oxygène condensés en 2 volumes; car, pour 800 d'oxygène, l'acide carbonique obtenu contenait 300 de carbone, comme moyenne exacte de toutes ces expériences, ou, en poids :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	100,00

L'appareil dont MM. Dumas et Stas se sont servis est disposé comme on le voit dans la figure 82. BC est un tube de porcelaine dans le-

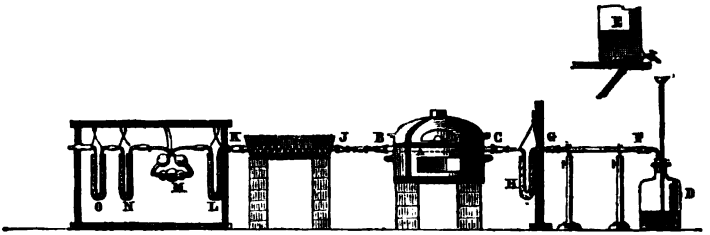


Fig. 82.

quel on place une petite nacelle de platine A, destinée à recevoir le graphite ou le diamant que l'on veut brûler. Ce tube est disposé dans un fourneau qui permet d'élever la température du tube à une forte chaleur rouge : on fait passer dans ce tube l'oxygène contenu dans un flacon D, où l'on fait arriver un courant très-lent d'eau de chaux provenant du vase E; l'oxygène passe à travers un tube FG, contenant, dans son premier tiers, de la ponce humectée d'une dissolution de potasse; au milieu, de la potasse solide en fragments; dans le dernier tiers, de la ponce imprégnée d'acide sulfurique : ces trois sections sont séparées par des couches d'asbeste. A la suite de ce tube horizontal on a disposé un tube en U, H, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. La potasse a absorbé l'acide carbonique qui aurait pu se trouver dans l'oxygène; l'acide sulfurique a desséché complétement le gaz avant son arrivée dans le tube BC.

Comme il est difficile d'éviter à coup sûr la formation d'une quantité plus ou moins sensible d'oxyde de carbone, le gaz, en sortant du tube de porcelaine, traverse un tube de verre JK contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dès avant le commencement de l'opération; l'oxyde de carbone qui a pu se former s'y trans-

Digitized by Google

forme en acide carbonique s'ajoutant à celui qui s'était produit. Le gaz, toujours mêlé d'un peu d'oxygène, passe dans un tube en U, L, contenant de la ponce humectée d'acide sulfurique destiné à retenir l'eau qui aurait pu provenir de la dessiccation des bouchons par la chaleur; de là il traverse un tube à boule M, contenant une dissolution concentrée de potasse, puis deux autres tubes en U, N et O, contenant de la ponce alcaline; ensuite un autre tube semblable P, plein de ponce acide retenant l'eau qui pourrait être entraînée des dissolutions alcalines; enfin un dernier tube R, dans lequel on a mis de la potasse en poudre grossière qui empêche l'eau hygrométrique et l'acide carbonique de l'air de venir troubler les résultats.

On fait passer le courant d'oxygène lentement, en quantité trois ou quatre fois plus grande qu'il ne serait nécessaire pour brûler la quantité de carbone contenu dans la nacelle de platine; on laisse le fourneau se refroidir lentement, puis on remplace le courant d'oxygène par un courant d'air, pour que les pesées avant et après l'expérience se trouvent dans les mêmes conditions.

On a pesé exactement, d'une part, l'échantillon que l'on devait brûler, et, d'une autre, les tubes M, N, U, P ensemble avant l'expérience; l'augmentation de poids que l'on y trouve représente exactement la quantité d'acide carbonique résultant de l'opération.

A la suite de ces expériences, M. Dumas compare les opinions de Gay-Lussac et de Berzélius sur le volume de vapeur de carbone qui se trouve dans l'acide carbonique et l'oxyde de carbone; nous avons dit que ce qui nous faisait pencher pour l'opinion de Berzélius, c'était la loi des condensations dans les gaz composés. M. Dumas appuie l'opinion de Gay-Lussac de la ressemblance qui existe entre l'amide, qui contient 2 volumes de nitrogène et 4 d'hydrogène : d'où il tire cette conclusion, que le cyanogène doit aussi être représenté par 4 volumes de vapeur de carbone et 2 de nitrogène. Mais on peut dire aussi que le bioxyde de nitrogène se comporte comme un corps simple, et qu'il est composé de volumes égaux d'oxygène et de nitrogène. Ainsi l'opinion qu'on peut avoir reste encore indécise, si l'on s'en rapporte à ces combinaisons.

Nous avons dit que, quand les volumes des gaz composants étaient égaux, il n'y avait jamais condensation, si ce n'est pour les carbures d'hydrogène qui constituaient des isomères à un nombre non encore limité de condensations. Or le cyanogène, cité par M. Dumas, quoique formé, dans l'opinion de Berzélius, de volumes égaux de vapeur de

Digitized by Google

carbone et de nitrogène, présente une condensation de moitié, ce qui semble en opposition avec le principe que nous avons posé; mais il en est des combinaisons de ces deux corps comme de celles du carbone et de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'elles offrent des isomères à divers degrés de condensation, et que, de même que l'on a une série nombreuse de la formule C^nH^n, on en connaît une de trois degrés de la formule C^nN^n; de telle sorte que l'on ne peut invoquer cet exemple contre le principe que nous avons mis en avant.

De quelque manière que l'on considère les combinaisons gazeuses du carbone par rapport au volume de vapeur de carbone qui entre en combinaison, l'équivalent trouvé par cet illustre savant n'en est pas moins fixé d'une manière aussi précise qu'il soit possible de l'obtenir.

ACIDE CHLOROCARBONIQUE, $COCl = 49,5$ ou $618,2$.

Ce composé a été découvert en 1817 par J. Davy, qui lui donna le nom de *phosgène*, parce qu'il se produit sous l'influence de la lumière.

L'acide chlorocarbonique est un gaz incolore; il possède une odeur suffocante; il irrite les organes respiratoires et les yeux : sa dentité est 3,408, il n'est pas inflammable; il éteint les corps en combustion : il rougit la teinture de tournesol, mais on ne peut pas affirmer que ce soit par lui-même qu'il lui donne la couleur pelure d'ognon, parce que l'eau le décompose immédiatement en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique, l'eau se décomposant elle-même. En effet $COCl + HO = CO^2 + HCl$.

Les corps métalloïdes paraissent sans action sur ce gaz, excepté l'arsenic; mais un grand nombre de métaux le décomposent en s'emparant du chlore et mettant le gaz oxyde de carbone en liberté. Les oxydes métalliques le décomposent aussi; mais l'oxygène de l'oxyde s'unit à l'oxyde de carbone pour former de l'acide carbonique, pendant que le métal s'unit au chlore.

Ce corps, mis en contact avec du gaz ammoniac sec, en absorbe quatre fois son volume et produit un corps blanc, amorphe, qui peut être sublimé sans se décomposer. Ce sel est neutre aux papiers réactifs; il est piquant, et attire facilement l'humidité de l'air : si on le dissout dans l'eau, la moitié de l'ammoniaque se dégage, et il se produit un équivalent de chlorhydrate et un de carbonate d'ammoniaque.

Digitized by Google

L'alcool anhydre, le sulfure de carbone, peuvent dissoudre ce gaz sans le décomposer.

On obtient l'acide chlorocarbonique en mettant dans un flacon sec des volumes égaux de gaz oxyde de carbone et de chlore. En exposant le mélange au soleil, la combinaison s'opère promptement, et le gaz se décolore ; si l'on reporte le flacon sur le mercure et qu'on le débouche, on voit qu'il y a réduction de moitié. M. Hoffmann l'obtient en faisant passer un courant de gaz oxyde de carbone à travers du perchlorure d'antimoine ; mais, comme il faut que le courant de gaz soit rapide, la combinaison n'est pas complète, et il reste toujours de l'oxyde de carbone mêlé au produit. L'acide chlorocarbonique est composé de :

Carbone.	12,12
Oxygène.	16,16
Chlore.	71,72
	100,00

On peut le considérer comme de l'acide carbonique dans lequel le second équivalent d'oxygène est remplacé par un équivalent de chlore ; ce que l'on pourrait formuler ainsi $C\begin{smallmatrix}O\\Cl\end{smallmatrix}$ au lieu de $C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$.

Berzélius l'a considéré comme une combinaison de chlorure de carbone et d'acide carbonique, lui donnant la composition $CCl^2 + CO^2$ pour 2 $C\begin{smallmatrix}O\\Cl\end{smallmatrix}$.

ACIDE OXALIQUE, C^2O^3,HO = 45 ou 562,5.

L'acide oxalique a été découvert par Scheele. En le combinant avec les bases, l'équivalent d'eau peut être éliminé, et la formule se trouve réduite à C^2O^3 : c'est pourquoi Dulong le considérait comme un acide carboneux. Il existe tout formé dans quelques végétaux, et l'on peut le produire artificiellement ; au moyen de quelques substances organiques, telles que le sucre, l'amidon, etc. Comme il se comporte de la même manière que toutes les substances organiques qui se trouvent dans les végétaux, on doit le considérer comme un acide organique, et nous n'en parlerons en détail que dans la Chimie organique ; nous ne l'avons cité qu'en raison de la composition.

Digitized by Google

ACIDE MESOXALIQUE, C^3O^4,HO = 50 ou 625.

Cet acide, découvert par MM. Wœlher et Liebig, est encore un produit qui, malgré sa composition, puisqu'il ne contient que du carbone et de l'oxygène, appartient exclusivement à la chimie organique; on ne l'obtient qu'au moyen de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, puis par celle des alcalis. C'est donc comme un des dérivés de l'acide urique que nous l'étudierons plus tard.

ACIDE MELLITIQUE, C^4O^3,HO = 57 ou 712,5.

L'acide mellitique a été découvert par Klaproth dans un minéral que l'on n'a encore trouvé qu'en Thuringe, près d'Artun, dans un lignite où il est empâté sous forme de cristaux octaédriques très-surbaissés, jaune de miel, ce qui lui a fait donner le nom de pierre de miel ou mellite, laquelle dans cet unique gisement est fort rare. Il supporte une assez haute température sans se décomposer, et, comme l'acide oxalique, il se sublime en partie; mais à + 300° il se décompose, en se comportant comme les matières organiques. Nous ne l'étudierons qu'à cette partie de l'ouvrage.

ACIDE RHODICIQUE ou RHODIZONIQUE, $C^7O^7, 3HO$ = 125 ou 1562,5.

Cet acide, découvert par M. Heller, se forme dans la préparation du potassium au moyen du carbonate de potasse et du charbon, pendant laquelle il se produit un corps noir sur lequel M. Léopold Gmelin a le premier appelé l'attention et dont on ne connaît pas encore la composition, mais qui, par l'action de l'eau, forme un sel rouge qui est du rhodizonate de potasse. Ce composé noir est très-détonant; l'acide qu'on en retire se décompose à une température supérieure à + 100°. Les dissolutions de ses sels, soumises à l'ébullition, se transforment en deux sels, qui sont un oxalate et un croconate. L'acide rhodizonique $C^7O^7 = C^2O^3$, acide oxalique $+ C^5O^4$, acide croconique, dont l'équivalent = 60 ou 775. Nous ne l'étudierons avec ce dernier qu'en traitant de la Chimie organique.

Digitized by Google

COMBINAISON DU CARBONE ET DU NITROGÈNE.

Le carbone et le nitrogène peuvent former probablement plusieurs combinaisons dont les compositions isomériques ne diffèrent que par leurs condensations, et présentent des propriétés qui leur font jouer le même rôle qu'aux corps simples ou radicaux, et que l'on nomme alors *radicaux composés*. Une seule de ces combinaisons a été isolée, et c'est la plus importante. Découverte en 1814 par Gay-Lussac, elle reçut de lui le nom de *cyanogène*, deux mots grecs signifiant : *j'engendre le bleu*, parce qu'il produit le bleu de Prusse en se combinant avec le fer, ce qui souleva contre Gay-Lussac d'assez violentes observations, ce nom violant les règles de la nomenclature ; mais, ce corps se comportant de la même manière que les corps simples de la famille du chlore, tous les chimistes ont adopté le nom qu'il avait choisi plutôt que celui de *carbone nitrogéné*, et on le représente souvent par le symbole Cy plutôt que par C^2N, qui indique sa composition. Les deux autres composés que l'on connaît à l'état d'oxacides seulement, sous les noms d'*acides fulminique et cyanurique*, ont pour radicaux, encore hypothétiques, C^4N^2 pour le premier ou Cy^2, et C^6N^3 ou Cy^3 pour le second, que l'on nommerait *fulminogène* et *cyanurogène*.

CYANOGÈNE, Cy ou C^2N = 26 ou 325. 1 lit. pèse 2^{gr}, 363.

Le cyanogène, dont la découverte a eu tant d'influence sur les progrès de la chimie, et qui, ainsi que celle de l'iode, a convaincu les chimistes, peu nombreux, qui repoussaient encore la possibilité d'acides produits par l'hydrogène, est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante spéciale, agissant fortement sur les yeux, sur le cerveau, et dangereux à respirer. Sa densité est 1,8064. Sous une pression de 4 atmosphères on peut le liquéfier ; ce qui est facile en employant un tube courbé en ∧, comme pour la liquéfaction du chlore au moyen des cristaux d'hydrate de ce corps. Pour le cyanogène on met dans une des branches fermées à la lampe du cyanure de mercure ; puis on ferme l'autre branche. On chauffe le cyanure de mercure, et le gaz, ne pouvant se dégager, vient se condenser sous forme d'un liquide incolore dans l'autre partie du tube qui est plongée dans un mélange de chlorure de sodium et de glace. Ce liquide, dont la densité est 0,9, ne peut être solidifié que par un froid considérable ; il reste liquide à — 18°. Si on met ce liquide dans un tube

Digitized by Google

plongé dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il se solidifie, même à la pression ordinaire.

La chaleur ne le décompose pas; mais, si l'on soumet ce gaz à une série d'étincelles électriques, il produit du carbone qui se dépose et du nitrogène qui occupe le même volume que le cyanogène.

Le cyanogène est inflammable; il brûle avec une flamme pourpre très-belle, qui le caractérise aussi bien que son odeur : sa combustion donne lieu à la production d'acide carbonique et de nitrogène.

Le cyanogène est soluble dans l'eau, qui en prend 4 ½ fois son volume; l'alcool en dissout 25 volumes. Il peut se dissoudre aussi dans l'éther et les huiles essentielles : la dissolution aqueuse de ce gaz se décompose sous l'influence de la lumière, et laisse déposer une matière brune dont la composition n'est pas encore parfaitement connue, mais qui semble pouvoir être représentée par 1 équivalent de cyanogène et 1 d'eau; la liqueur contient du carbonate d'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'urée.

L'oxygène peut se combiner avec deux fois son volume de cyanogène, et forme alors l'acide cyanique, CyO ou C^2N O.

L'hydrogène se combine avec lui à volumes égaux, et produit l'acide cyanhydrique, CyH ou C^2NH, analogue aux acides chlorhydrique, bromhydrique, etc.

Les métaux alcalins se combinent directement avec lui, et produisent des cyanures analogues aux chlorures.

L'acide sulfhydrique se combine avec le cyanogène en deux proportions : l'une, qui doit être représentée par 2 Cy, 3 HS, est peu stable, et résulte de la combinaison de 2 volumes de cyanogène et de 3 de gaz sulfhydrique : ce produit peut être obtenu, soit en mêlant les gaz humides sur le mercure, soit en faisant arriver les deux gaz dans de l'eau ou de l'alcool, pourvu qu'il y ait toujours un excès de cyanogène; la combinaison reste en dissolution, mais se décompose facilement. Préparé par les gaz, ce corps donne des cristaux jaunes. Il peut se combiner avec les métaux alcalins, quand on le met en contact avec les dissolutions de leurs oxydes, en donnant plusieurs produits.

Si l'on ne met pas de cyanogène en excès, il se produit une autre combinaison, plus stable que la précédente, qui est composée de volumes égaux de cyanogène et d'acide sulfhydrique, et dont la formule est Cy, 2 Hs; ce produit est plus stable que le précédent. Avec les oxydes métalliques, il se forme un équivalent d'eau, l'é-

Digitized by Google

quivalent du métal se substituant à 1 équivalent d'hydrogène : Cy, 2 HS + PbO = Cy H Pb, S^2 + HO. Ces combinaisons se nomment sulfocyanures. Lorsqu'on opère ainsi sur le produit 2 Cy, 3 Hs, la réaction est plus compliquée; ainsi : 2 Cy, 3 HS + 3KO = KCy + KS + $KCyS^2$ + 3 HO; c'est-à-dire qu'on obtient 1 équivalent de cyanure, 1 de sulfure, 1 enfin de sulfocyanure; il se forme en même temps 3 équivalents d'eau.

Les acides sélénhydrique et tellurhydrique produiraient des composés de même nature.

Le cyanogène se forme dans un grand nombre de circonstances :

1° Quand on calcine au rouge des matières animales, comme le sang desséché, la laine, la râpure de corne, etc., avec du carbonate de potasse ou de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de produits volatiles.

Dans ce cas, l'excès du carbone de la matière organique réduit l'oxyde à l'état métallique; l'autre portion du carbone se combine avec le nitrogène pour former le cyanogène qui s'unit au métal : il se produit en même temps de l'eau.

2° M. Desfosses a montré que, si l'on fait passer un courant d'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse, à une haute température, il se forme aussi du cyanure de potassium. Ce procédé a été exécuté en grand en Angleterre (1).

3° M. Lassaigne en a obtenu de même en chauffant un mélange de matière animale avec du potassium; ce procédé, qui ne peut être pratiqué au point de vue industriel, est précieux cependant pour reconnaître si une substance contient du nitrogène.

4° Enfin Scheele avait remarqué la production de ce corps, sans en connaître la nature exacte, par l'action de l'ammoniaque sur le charbon chauffé au rouge. Clouet obtint les mêmes résultats, qui ont été confirmés et complétés par M. Langlois. C'est probablement cette action qui détermine la formation du cyanhydrate et du sulfocyanhydrate d'ammoniaque que l'on trouve dans les produits résultant de la fabrication du gaz de houille.

Les diverses combinaisons du cyanogène, obtenues par ces procédés, ne peuvent servir à la préparation de ce corps à l'état de li-

(1) C'est de cette manière qu'il s'en produit dans les hauts-fourneaux. Nous avons examiné un dépôt abondant formé au coude par lequel on fait passer le gaz oxyde de carbone, afin de l'utiliser au chauffage des chaudières des machines soufflantes des forges de Sclessin près Liége : il était composé presque entièrement de cyanure de potassium.

Digitized by Google

berté : on ne peut le retirer que de celles qu'il forme avec certains métaux peu électro-positifs. C'est ordinairement le cyanure de mercure dont on se sert, parce qu'il est en outre facile de le purifier par cristallisation, ce qui est important, puisqu'on doit le priver entièrement de tout composé contenant de l'oxyde de mercure, qui donnerait de l'acide carbonique et du nitrogène. Pour obtenir ce gaz pur, il faut que le cyanure de mercure soit parfaitement desséché, parce que, sans cela, on produirait en même temps du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

Le gaz étant sensiblement soluble dans l'eau, on doit le recevoir sur le mercure. On introduit le cyanure de mercure dans une petite cornue de verre (*fig.* 83) à aquelle on adapte un tube abducteur pour recevoir le gaz dans des éprouvettes. On chauffe la cornue au moyen d'une lampe à alcool dont la température est plus que suffisante; car le cyanure se décompose, à + 300°, en mercure qui se distille et dont les vapeurs se condensent en gouttelettes dans le col de la cornue, tandis que le gaz se dégage : il reste dans la cornue une matière noire ressemblant à du charbon, mal connue encore et désignée sous le nom de *paracyanogène*.

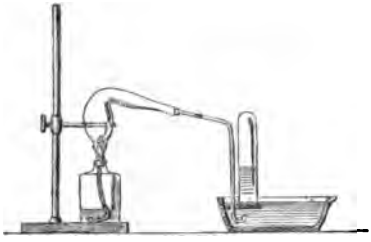


Fig. 83.

La composition du cyanogène peut être facilement établie par l'analyse eudiométrique. On introduit dans l'appareil 1 volume de cyanogène et 3 d'oxygène. Au moyen de l'étincelle électrique, on fait détoner le mélange : il se forme de l'acide carbonique qui reste mêlé avec le nitrogène et l'oxygène en excès; on absorbe l'acide carbonique, et de son volume on conclut le carbone, puisque l'expérience a montré précédemment la constitution de ce gaz, qui occupe le volume de l'oxygène qu'il contient : comme, après l'absorption, il a disparu 2 volumes correspondants à 2 volumes d'oxygène, on voit que le résidu contient 1 volume d'oxygène, que l'on peut absorber par le phosphore, et il reste 1 volume de nitrogène. On peut aussi déterminer sa composition en analysant un cyanure métallique, comme une matière organique.

Comme 2 volumes de cyanogène se combinent avec 1 équivalent de potassium, ces 2 volumes représentent l'équivalent du cyanogène; on doit donc le représenter par C^2N, c'est-à-dire

Digitized by Google

2 volumes de vapeur de carbone, plus 2 volumes de nitrogène, condensés ensemble en 2 volumes.

On en déduit facilement la composition en poids; et l'on trouve que ce corps est composé de

Carbone. . . .	45,52
Nitrogène. . .	54,48
	100,00

Le cyanogène libre n'a pas d'usages directs; mais beaucoup de ses combinaisons, dont un grand nombre sont vénéneuses, sont au contraire très-employées dans les laboratoires, l'industrie, et même pour le traitement de quelques maladies.

PARACYANOGÈNE.

Johnston a reconnu le premier que la matière noire qui se produisait dans la préparation du cyanogène devait être un isomère du cyanogène, et lui donna le nom qu'il porte.

Le paracyanogène est amorphe, insipide, inodore, incolore; il n'est pas volatil lorsqu'on le chauffe au rouge : au contact de l'air il brûle difficilement, et produit de l'acide carbonique seulement. Il est insoluble dans l'eau; mais les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent sans l'altérer, et, si l'on verse peu à peu ces dissolutions dans l'eau, le paracyanogène s'en sépare. Les alcalis caustiques ou carbonatés en dissolutions concentrées le dissolvent en formant, dans ce cas, des composés qui jusqu'ici n'ont pas été examinés.

Lorsqu'on chauffe au rouge naissant le paracyanogène, et que l'on fait passer sur lui un courant d'hydrogène, il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque. Le chlore sec à chaud produit du chlorure de cyanogène solide.

Lorsqu'on chauffe du cyanure d'argent, la moitié du cyanogène se dégage assez facilement; puis ce dégagement cesse tout d'un coup, et il se produit une vive lumière, comparable à l'éclair que l'on aperçoit à la fin de la coupellation d'un essai d'argent, quand le bouton se solidifie. La masse fondue qui reste, grisâtre, d'un éclat presque métallique, peut supporter une température assez élevée sans se décomposer. Plusieurs autres cyanures métalliques présentent ce phénomène, que l'on croit produit au moment où le cyanure se transforme complétement en paracyanure : d'où l'on devrait conclure que l'équivalent du paracyanogène est la moitié de celui du cyano-

Digitized by Google

gène, et devrait être représenté par $\frac{C^2N}{2}$ ou $\frac{Cy}{2}$, si c'était bien réellement du cyanogène qui se dégage du cyanure d'argent ; mais ce gaz diffère beaucoup du cyanogène produit par le cyanure de mercure. En effet, quoique ayant la même densité, la même composition, et brûlant de la même manière, il en diffère en ce que son odeur est très-différente, quoique aussi irritante ; il se liquéfie à — 4°, à la pression ordinaire, et le liquide incolore obtenu se conserve même à 0°, tandis que le cyanogène demande une pression d'environ 4 atmosphères. M. Thaulow, à qui l'on doit beaucoup d'observations sur ce corps, a reconnu qu'il était très-soluble dans l'eau, tandis que le cyanogène liquide semble y être presque insoluble.

La dissolution de ce corps dans l'eau rougit le papier de tournesol, et se décompose rapidement en paracyanogène qui se dépose, et l'on sent alors en même temps l'odeur du cyanogène ordinaire qui se dégage. Si ce corps a en effet la composition $\frac{C^2N}{2}$, la réaction, dans ce cas, se ferait sur 3 équivalents de ce corps, et l'on aurait l'équation suivante :

$$3\,\frac{C^2N}{2} \text{ ou } C^6N^3 = C^4\,N^2 + C^2N,$$

c'est-à-dire production de 1 équivalent de paracyanogène et 1 de cyanogène.

Le potassium et le sodium se combinent facilement avec le gaz sec, avec ignition : le produit se dissout facilement dans l'eau, et ne tarde pas à se décomposer.

La dissolution concentrée de potasse ou de soude dissout ce gaz en grande quantité, en produisant immédiatement un dépôt de paracyanogène. Mais, si la dissolution est étendue, elle se colore seulement en jaune, sans déposer de paracyanogène. Cette liqueur, saturée ensuite au moyen de l'acide nitrique, ne donne pas de coloration bleue par les sels de fer.

Les précipités obtenus, dans ces dissolutions, par les sels de plomb ou d'argent, sont un peu solubles dans l'acide nitrique.

Il est évident, par cette longue suite de caractères différents de ceux que présente le cyanogène, que ce gaz est un isomère de ce corps.

Ainsi voilà donc trois combinaisons isomériques : le cyanogène ordinaire, le paracyanogène, et ce dernier gaz, que l'on a proposé de nommer *métacyanogène*.

Digitized by Google

M. Brown a donné un procédé pour obtenir le paracyanogène en plus grande quantité. Il faut introduire le cyanure de mercure sec dans un tube de fer fermé à une de ses extrémités : on adapte à l'autre un bouchon en fer, à vis, muni d'un tube court et étroit, également en fer, dans lequel on introduit du plâtre mis en bouillie claire ; on le laisse sécher, puis on chauffe le tube au rouge sombre : pendant que l'on commence à chauffer, le plâtre achève de se sécher ; et, quoiqu'en raison de sa porosité les gaz puissent le traverser, il y a cependant une pression assez forte pour que le cyanogène se transforme en paracyanogène. Le mercure se dégage en vapeurs à travers le plâtre.

Il est évident qu'il reste encore un beau champ aux recherches sur ce sujet pour déterminer les équivalents de ces deux isomères du cyanogène, et la nature des diverses combinaisons qu'ils peuvent produire.

M. Johnston a déjà annoncé que le paracyanogène formait avec l'oxygène un acide que l'on devait représenter par 2 équivalents de cyanogène et 1 d'oxygène pour constituer l'acide paracyanique, et dont la formule serait C^4N^2O ou Cy^2O ; tandis qu'on a vu que l'acide cyanique, que nous avons cité, avait pour formule C^2NO ou CyO. Le véritable équivalent du paracyanogène serait donc double de celui du cyanogène. On n'a pas encore de données sur le corps que l'on désigne sous le nom de *métacyanogène*.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CYANHYDRIQUE, HC^2N ou HCy = 27 ou 337,5 1 litre pèse 5gr,220.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Scheele, qui lui avait donné le nom d'acide prussique, parce qu'il l'avait obtenu du bleu de Prusse ; il était toujours dissous dans une assez grande quantité d'eau. Gay-Lussac ensuite l'obtint anhydre, et lui donna le nom d'acide cyanhydrique, quand il eut fait le beau travail qui fit connaître le cyanogène, et qu'en même temps l'acide prussique est seulement une combinaison de ce cyanogène avec l'hydrogène à volumes égaux, mais que l'on ne peut obtenir directement.

L'acide cyanhydrique se rencontre tout formé dans le règne végétal. On n'est pas certain de l'état sous lequel il s'y trouve. Il y en a dans les amandes amères des fruits du genre prune, dans les

Digitized by Google

feuilles du laurier-cerise; dans les feuilles, les fleurs, les amandes du pêcher; les fleurs de l'arbre de Sainte-Lucie en exhalent l'odeur à un haut degré. C'est cet acide qui se trouve dans le suc des racines de manioc, suc que l'on doit exprimer avec grand soin, pour employer ensuite ces racines comme aliment.

L'acide cyanhydrique anhydre est un liquide incolore, d'une odeur vive, qui rappelle celle des amandes amères : lorsqu'il est étendu d'eau, il a une saveur fraîche d'abord, puis brûlante, avec un goût très-fort d'amandes amères : sa densité est 0,706 à + 7°, et 0,697 à + 18°. Il est très-volatil; il entre en ébullition à + 26°,5. A — 15°, il se solidifie, en prenant la forme de prismes déliés. Si l'on en humecte un papier, il se volatilise si rapidement qu'il produit un froid capable de le faire cristalliser. M. Schultz prétend que, lorsque cet acide est parfaitement anhydre, il ne solidifie pas, même à — 49°. L'acide cyanhydrique anhydre brûle comme l'alcool; sa flamme donne des reflets bleuâtres. La densité de sa vapeur, à + 26°,5, est 0,948, par l'expérience; calculée à 0°, elle est 0,965.

L'acide cyanhydrique s'altère promptement; il reste à sa place une masse noire brillante, même quand on le conserve dans des tubes fermés à la lampe. Cette décomposition s'opère quelquefois très-rapidement. Gay-Lussac a vu une fois cet effet se reproduire au bout d'une heure; quelquefois il se maintient pendant près d'un mois. Il y a certainement une cause particulière qui produit ces différences. On pense que la présence d'un oxacide lui donne de la stabilité, comme au bioxyde d'hydrogène; il paraît cependant que, quand il est pur et parfaitement anhydre, il peut se conserver indéfiniment. Le résidu de cette décomposition n'est pas parfaitement connu; on sait seulement que si, après l'avoir desséché, on le chauffe dans un appareil convenable, on distille du carbonate d'ammoniaque du cyanhydrate d'ammoniaque, et il reste du paracyanogène : si la matière n'a pas été séchée, il se forme aussi du formiate d'ammoniaque.

Lorsque l'acide cyanhydrique est étendu d'eau, il se conserve longtemps à l'abri de la lumière; mais, sans cette précaution, il se décompose en peu de jours. L'acide anhydre est soluble en toute proportion dans l'eau.

Le soufre, chauffé dans un courant de vapeur d'acide cyanhydrique jusqu'à ce qu'il en soit saturé, donne un produit solide, cristallin, jaune, soluble dans l'eau, se combinant avec les bases pour former des sels qui n'ont pas été étudiés.

Le potassium, chauffé dans la vapeur d'acide cyanhydrique, s'em-

Digitized by Google

pare du cyanogène et met l'hydrogène en liberté : le volume est diminué de moitié. On analyse cet acide au moyen de ce procédé.

Les oxacides puissants décomposent l'acide cyanhydrique en ammoniaque et acide formique ; une partie de l'ammoniaque se combine avec l'acide employé pour opérer la décomposition ; le reste constitue du formiate d'ammoniaque. Si l'on chauffe, l'acide énergique s'empare de toute l'ammoniaque, et l'acide formique distille.

Les bases alcalines s'unissent à l'acide cyanhydrique en produisant de l'eau et des cyanures qui sont inaltérables quand ils sont secs, mais qui se décomposent rapidement quand ils sont humides ; il se produit un formiate, et au contact de l'air il se forme des carbonates. Ces cyanures sont tous vénéneux.

L'acide cyanhydrique est le plus énergique de tous les poisons, à l'état de vapeur comme à l'état liquide : aussi doit-on prendre les plus grandes précautions quand on le prépare. Quand il est en dissolution dans l'eau, il est moins énergique ; anhydre, il suffit d'une goutte placée sur une des membranes muqueuses pour faire périr un chien ; introduit dans le sang de l'animal, ce dernier tombe comme foudroyé. L'action toxique de cet acide se manifeste même lorsqu'on mange des amandes amères en quantité un peu forte, et l'emploi des feuilles de laurier-cerise, pour donner le goût d'amande au lait, peut produire le même effet dont nous connaissons un exemple qui faillit faire périr plusieurs personnes. — On ne connaît pas de contre-poison assez efficace pour agir avec certitude dans les cas d'empoisonnement par cet acide ; cependant le chlore, qui le détruit, et l'ammoniaque, qui se combine avec lui, peuvent être employés si l'acide est faible et que l'on n'attende pas longtemps pour appliquer le remède ; mais, quant à l'acide anhydre, l'effet est trop instantané pour qu'il y ait aucune ressource.

Le mode de préparation de cet acide varie selon l'état où l'on veut l'obtenir. Pour préparer l'acide anhydre, on peut introduire dans un ballon A (*fig.* 84) du cyanure de mercure et de l'acide chlorhydrique fumant en poids égaux. Ce ballon communique au moyen d'un tube courbé à angle droit avec un large tube, B, C, d'environ quatre décimètres de long, conte-

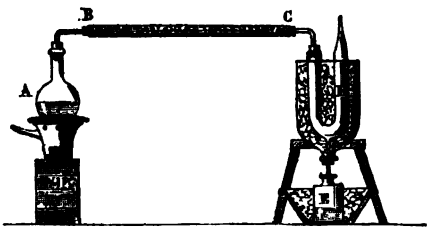


Fig. 84.

Digitized by Google

nant, dans sa première moitié, du marbre blanc, et dans la seconde, du chlorure du calcium fondu et tous les deux en fragments; à l'extrémité C est adapté un autre tube courbé à angle droit, et fixé au moyen d'un bouchon au tube en U, D, bien sec, qui est plongé dans un mélange réfrigérant; à la partie inférieure du tube en U, on a soudé un petit tube droit, par lequel l'acide condensé s'écoule dans un flacon E, qui a dû être séché; ce flacon est de même entouré d'un mélange réfrigérant. Lorsque tout est disposé, les bouchons tenant bien, car il serait dangereux de laisser quelque fuite, on chauffe doucement le ballon : l'acide chlorhydrique réagit sur le cyanure de mercure, il se forme un chlorure de ce métal, et, l'hydrogène s'unissant au cyanogène, l'acide cyanhydrique se volatilise :

$$Hg\,Cy + HCl = Hg\,Cl + HCy.$$

Les vapeurs d'acide cyanhydrique entraînent de l'acide chlrodyhrique et de la vapeur d'eau; le marbre ou carbonate de chaux qui occupe la moitié du tube réagit sur l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de calcium, de l'eau et de l'acide carbonique qui se dégage : ces deux derniers corps sont entraînés par la vapeur d'acide cyanhydrique, qui, continuant à traverser le tube B, C, abandonne l'eau au chlorure de calcium fondu. Il ne passe donc plus que la vapeur d'acide cyanhydrique et de l'acide carbonique ; le premier de ces deux acides est condensé par le mélange réfrigérant, et se rend dans le flacon E; l'acide carbonique se dégage par la partie effilée du tube D. C'est au moyen de ce procédé que Gay-Lussac a obtenu pour la première fois ce produit.

Vauquelin en a proposé un autre qui réussit plus sûrement et que l'on emploie maintenant de préférence. Il est fondé sur l'action de l'acide sulfhydrique gazeux sur le cyanure de mercure. On dégage l'acide sulfhydrique au moyen du protosulfure de fer fondu, de l'eau et de l'acide sulfurique dans un flacon à tubulure A (*fig.* 85).

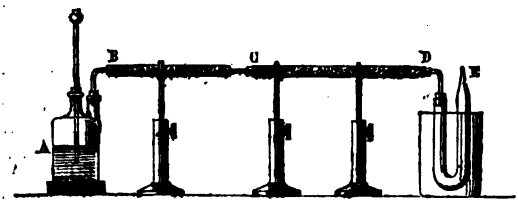


Fig. 85.

Ce gaz passe dans un tube B, contenant du cyanure de mercure pulvérisé; il se produit de l'acide cyanhydrique et du sulfure de mercure, $HS + HgCy = HgS + HCy$. L'acide cyanhydrique se dégage en entraînant avec lui l'ex-

Digitized by Google

cès d'acide sulfhyrique et l'eau qui humectait le gaz. Ces deux corps doivent être absorbés : pour cela, on fait passer les vapeurs dans un second tube C,D, qui dans sa première moitié est rempli de carbonate de plomb destiné à absorber l'acide sulfhydrique ; il se forme du sulfure de plomb et de l'eau ; l'acide carbonique devenu libre se dégage avec l'eau : $PbO,CO^2 + Hs = PbS + HO + CO^2$. La seconde moitié du tube C, D, contient du chlorure de calcium qui retient l'eau ; l'acide cyanhydrique et l'acide carbonique arrivent seuls dans le tube en U, E, qui est entouré d'un mélange réfrigérant ; les vapeurs d'acide cyanhydrique se condensent ; l'acide carbonique se dégage par l'extrémité effilée du tube en U. Dans cet appareil nous avons indiqué le tube en U sans addition d'un tube soudé à la partie inférieure, destiné, comme dans la figure 84, à faire arriver l'acide condensé dans un flacon : cette disposition est moins embarrassante ; mais, lorsque l'opération est terminée, il faut verser dans un flacon l'acide qui s'est condensé ce qui présente toujours des dangers.

Il n'est pas toujours nécessaire d'avoir l'acide cyanhydrique anhydre : Scheele l'obtint en traitant la dissolution du cyanure de mercure par le fer et l'acide sulfurique. L'eau était décomposée, et le cyanure de mercure en même temps ; il se formait du cyanure de fer et du mercure métallique, que Scheele séparait en décantant la liqueur lorsque cette première partie de la réaction était achevée ; puis il distillait à une douce chaleur la liqueur décantée : l'eau se décompose pendant cette seconde action, l'oxygène se combine avec le fer et produit du protoxyde, et par suite du sulfate de fer ; l'hydrogène s'unit en même temps au cyanogène, et l'acide cyanhydrique distille avec une partie de l'eau.

Dans la première partie de cette opération, $HgCy + Fe = Fe\,Cy + Hg$;

Dans la seconde, $Fe\,Cy + HO + SO^3 = FeO\,SO^3 + HCy$.

On ne continue la distillation que jusqu'à ce qu'on ait recueilli le quart de la liqueur. Ce procédé n'est plus employé ; nous ne l'avons cité que comme le premier à l'aide duquel on ait produit cet acide.

Deux autres procédés plus économiques ou plus simples sont suivis maintenant pour l'obtenir sous cette forme, surtout pour les applications à la médecine.

Pour le premier, on traite une partie de ferrocyanure de potassium par un mélange de 1 ½ partie d'acide sulfurique et 2 d'eau dans un

Digitized by Google

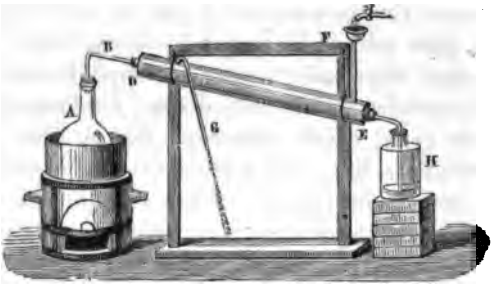


Fig. 86.

ballon A, chauffé seulement au bain-marie. On y adapte un tube B C, qui traverse un manchon en zinc DE, qui sert de réfrigérant au moyen d'un courant d'eau froide arrivant par le tube à entonnoir F, et sortant par le tube G; l'extrémité C du tube BC plonge dans une petite quantité d'eau qui est au fond d'un flacon.

La réaction est semblable à celle qui précède, et la même formule sert à l'expliquer en remplaçant seulement Fe, symbole du fer, par K, symbole du potassium; on voit ainsi qu'il se forme du sulfate de potasse, au lieu de sulfate de fer.

On peut ainsi préparer une dissolution d'acide cyanhydrique au degré que l'on veut. On arrive au même résultat en décomposant, à froid, une dissolution de cyanure de mercure par le gaz acide sulfhydrique en excès; on sépare l'excès d'acide sulfhydrique dans la liqueur filtrée, au moyen du carbonate de plomb qui n'est pas décomposé par l'acide cyanhydrique; en filtrant de nouveau après avoir agité, la liqueur ne contient plus que la dissolution d'acide cyanhydrique.

Cette dissolution étant employée surtout pour le traitement de certaines maladies, il est très-important de la titrer, c'est-à-dire de déterminer exactement la quantité d'acide qu'elle contient. Ce résultat s'obtient facilement en versant dans un volume déterminé de la liqueur une dissolution acide de nitrate d'argent : le poids du cyanure d'argent donne celui de l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique est composé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène sans condensation; et, en poids, de :

Hydrogène. . .	3,7		
Cyanogène. . .	96,3	Carbone. . . .	44,44
		Nitrogène. . .	51,86
	100,0		

L'acide cyanhydrique est employé en médecine contre la phthisie pulmonaire lorsqu'elle commence, pour calmer les irritations nerveuses; en fumigations, contre le traitement d'ulcères de la cornée, sous forme de collyre. On l'a essayé pour le traitement de l'épilepsie.

Digitized by Google

La formule du Codex indique, pour l'acide médicinal, 8,5 d'eau distillée et 1 d'acide cyanhydrique anhydre, en poids ; ou, en volume, 1 d'acide, 6 d'eau. M. Pissina a indiqué le procédé suivant pour obtenir l'acide cyanhydrique hydraté : On fait un mélange de 9 d'acide sulfurique et de 12 d'eau ; lorsque le mélange est refroidi, on l'introduit dans une cornue de verre par sa tubulure ; on y ajoute alors 18 parties de prussiate jaune de potasse en poudre ; on mêle exactement, et l'on dispose la cornue sur un bain de sable froid ; on adapte à la cornue une allonge et un ballon tubulé avec de bons bouchons, et on lute. Après 15 heures de macération, on entoure le ballon de glace, et l'on chauffe doucement la cornue, on retire par distillation les cinq sixièmes du liquide. Ainsi obtenu, l'acide cyanhydrique se conserve mieux. M. Leibig attribue cet effet à la présence d'un peu d'acide sulfurique.

Comme cet acide contient des quantités variables d'eau, M. Leibig a proposé, pour le titrer, une liqueur d'essai composée de 3 grammes 13 centigrammes de nitrate d'argent pour former 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. 100 de cette liqueur dans la burette chlorométrique correspondent à 10 centigrammes d'acide cyanhydrique anhydre. Pour opérer, on dissout dans 6 grammes d'eau 10 centigrammes de potasse à l'alcool ; on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de sodium, puis enfin 10 centigrammes de l'acide cyanhydrique dont on doit déterminer le titre.

On verse dans cette dissolution la liqueur d'épreuve jusqu'à ce que le précipité qui se produit cesse de se dissoudre : le nombre de degrés de la burette indique la quantité d'acide anhydre : 100 degrés de la burette valent à 10 centigrammes de cet acide.

On en fait un sirop composé, d'après le Codex, de :

Acide cyanhydrique médicinal. . . 25 centigrammes.
Sirop simple blanc. . . . . 32 grammes.

Dans une potion on n'emploie que 32 grammes de ce sirop.

Pour appliquer sur les dartres, les cancers ulcérés, ou pour injection des cancers de l'utérus :

Acide cyanhydrique médicinal. . . 4 à 8 grammes.
Eau de laitue. . . . . 1000 grammes ou 1 litre.

On prépare aussi un cérat avec cet acide.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît trois combinaisons isomériques du carbone, du nitrogène et de l'oxygène :

L'acide cyanique, C^2NO ou CyO, qui se combine avec 1 équivalent d'eau ou 1 de base ;

L'acide fulminique, $C^4N^2O^2$ ou Cy^2O^2, qui se combine avec 2 équivalents d'eau ou de base ;

L'acide cyanurique, $C^6N^3O^3$ ou Cy^3O^3, qui se combine avec 3 équivalents d'eau ou de base.

Enfin M. Johnston a trouvé un quatrième acide qui n'est plus un isomère de l'acide cyanique, et que l'on pourrait nommer *paracyanique*, puisqu'il est le produit de l'oxydation du paracyanogène, et dont la formule est C^8N^4O ou Cy^4O.

ACIDE CYANIQUE, C^2NO ou CyO = 34 ou 425.

Cet acide a été découvert par Vauquelin et déterminé par M. Wohler ; il est liquide, très-fluide, incolore ; son odeur, très-vive et pénétrante, ressemble à celle de l'acide acétique ; il excite les larmes, et est si corrosif que la plus petite goutte produit immédiatement une ampoule sur la peau : il la blanchit en produisant la même douleur qu'une brûlure. On ne doit opérer sur cet acide qu'avec précaution.

On ne connaît pas exactement la température de son ébullition, mais elle est très-peu élevée. L'acide cyanique s'évapore spontanément avec rapidité, et sa vapeur se mêle facilement avec les gaz. Il n'a qu'une faible réaction acide ; cependant sa vapeur rougit le papier de tournesol : il n'est pas inflammable.

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps cet acide à quelques degrés au-dessus de zéro, il se produit une sorte de crépitation, il se trouble, et finit par se prendre en une masse blanche, solide ; pendant cette transformation il y a dégagement de chaleur, et les faibles détonations qui se produisent successivement projettent quelquefois la matière.

Cette transformation s'opère sans dégagement de gaz ni aucune absorption ; elle est purement isomérique avec l'acide cyanurique : nous en parlerons au sujet de cet acide. Ce même produit se forme aussi quand on volatilise l'acide cyanique ; on lui donne le nom de *cyamélide*.

Digitized by Google

L'acide cyanique contient 1 équivalent d'eau : sa véritable formule est donc CyO,HO; mais, si on ajoute un peu d'eau, il se décompose rapidement. Cependant, si l'on maintient la température à 0°, cette décomposition ne s'opère que lentement. Le résultat de cette décomposition varie suivant le rapport qui existe entre les quantités d'acide et d'eau. 1 équivalent d'acide et 4 d'eau donneront du bicarbonate d'ammoniaque :

$$C^2NO + 4HO = NH^3, HO, 2CO^2.$$

Si on mêle 2 équivalents d'acide avec 4 d'eau, il se produit d'abord du cyanate d'ammoniaque :

$$2\,C^2NO + 4\,HO = NH^3,HO.\,C^2NO\ ;$$

puis, sans réaction apparente, la masse cristallise, et se trouve transformée en urée, dont la formule est :

$$C^2N^2H^4O^2 = NH^3,HO,C^2NO.$$

L'acide cyanique se forme quand on chauffe au rouge un cyanure alcalin au contact de l'oxygène, ou bien avec un oxyde abandonnant facilement par la chaleur son oxygène, qui oxyde en même temps le métal alcalin et le cyanogène : l'oxyde dont on se sert est ordinairement le bioxyde de manganèse; on pourrait prendre de même le bioxyde de plomb, l'oxyde de mercure, etc. Dans ce cas, l'acide cyanique reste combiné avec la base, et, quoiqu'il soit volatil, on ne peut l'en séparer au moyen d'un autre acide, parce qu'il est en général combiné avec de l'eau, et que celle-ci le décompose. Il se forme du bicarbonate d'ammoniaque par la réaction que nous avons citée; mais l'acide employé à la réaction se combine alors avec l'ammoniaque, et l'acide carbonique le dégage. On n'a pas essayé l'action des acides sulfurique et phosphorique anhydre, qui probablement pourraient le dégager sans altération.

Lorsqu'on fait agir le cyanogène directement sur les oxydes alcalins, il se comporte comme le chlore ; il se forme en même temps 1 équivalent de cyanure et 1 de cyanate, $2\,Cy + 2KO = KCy + KO, CyO$. On peut obtenir cet acide libre :

1° Par la distillation de l'urée. On a vu plus haut que, sous l'influence de l'eau, l'acide cyanique se transforme en urée; sous l'influence de la chaleur, la transformation inverse se produit.

2° En oxydant l'acide urique au moyen de l'oxyde de mercure ou du chlorate de potasse en quantité suffisante pour céder 2 équivalents d'oxygène à 1 d'acide urique. Ce dernier est en effet représenté

Digitized by Google

par la formule $C^{10}N^4H^6O^6$; si l'on y ajoute O^6, on a $4(CyO, HO) + 2\ CO^2$, qui représentent $C^8N^4O^4, H^4O^4 + C^2\ O^4$.

3° En chauffant dans une cornue de verre de l'urée ou de l'acide cyanurique préalablement desséché : on adapte à la cornue un récipient parfaitement sec, que l'on entoure d'un mélange de glace et de sel ; on chauffe alors la cornue. La distillation doit être continuée jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien dans la cornue, qui finit par être portée à la chaleur du rouge naissant. Il passe toujours avec l'acide, qui est un liquide transparent, une matière blanche qui le trouble, et dans le col de la cornue il se dépose aussi une matière solide, cristalline, blanche, que nous avons indiquée sous le nom de *cyamélide*, et que l'on nomme aussi *acide cyanurique insoluble*.

La réaction est très-simple, puisque l'acide cyanurique n'est qu'un isomère de l'acide cyanique, mais dont l'équivalent est triple de celui de ce dernier. L'acide cyanurique n'étant que peu volatil sous l'influence de la chaleur, l'acide cyanique volatil se produit par la dissociation des 3 équivalents juxtaposés qui constituaient le seul équivalent d'acide cyanurique, et la distillation s'opère alors :

$$C^6N^3O^3, 3HO = 3\ (C^2NO, HO).$$

Le produit solide qui se forme en même temps résulte d'une action inverse se produisant sur l'acide cyanique hydraté, qui, une fois formé, ne peut se maintenir au-dessus de 0°, et se transforme spontanément en cyamélide. C'est pourquoi le récipient destiné à le recueillir doit être entouré d'un mélange réfrigérant, et non de glace seulement ; il est composé de :

Cyanogène. . . .	76,47
Oxygène.	23,53
	100,00
ou Carbone.	34,81
Nitrogène. . . .	41,66
Oxygène.	23,53
	100,00

Cet acide est sans usage.

ACIDE FULMINIQUE, $C^4N^2O^2$ ou $Cy^2O^2 = 68$ ou 850.

On ne connaît cet acide qu'à l'état de combinaison ; jusqu'ici on n'est pas parvenu à l'isoler : les éléments qui le constituent sont si faiblement réunis, qu'ils se séparent instantanément avec une vio-

Digitized by Google

lente détonation par la plus faible cause : c'est de là que lui est venu son nom.

Cependant Gay-Lussac et M. Liebig sont parvenus à déterminer exactement et sa composition et son mode de constitution par l'analyse de ses combinaisons avec les oxydes de mercure et d'argent, qui sont les seules dont on se soit occupé et dont on s'occupera seulement en parlant des combinaisons de ces métaux. Comme cet acide est bibasique, il est probable qu'il serait bihydraté, et qu'il faudrait ajouter à sa formule 2 HO. Il est composé de Cy^2, 76,47 ; oxygène, 23,53 pour 100, c'est-à-dire exactement de la même manière que l'acide cyanique, ce qui constitue l'isomérie ; mais ces chimistes ont en même temps reconnu que son équivalent est double de celui de l'acide cyanique.

ACIDE CYANURIQUE, $Cy^3 O^3$ ou $C^6 N^3 O^3$ = 102 ou 1275.

Scheele est le premier qui ait observé cet acide. En distillant de l'acide urique jusqu'à la chaleur rouge, il obtint une matière blanche qui se condensa dans le col de la cornue; mais il en constata seulement les propriétés principales; ce sont MM. Liebig et Wöhler qui ont fait connaître sa composition.

Cet acide se présente sous deux états : anhydre et trihydraté.

L'acide anhydre est cristallisable en octaèdres réguliers; celui qui est hydraté, en prismes rhomboïdaux obliques : Scheele lui avait, par cette raison, trouvé de la ressemblance avec l'acide succinique, qui, comme lui, cristallise ainsi par la sublimation.

Cet acide est incolore, inodore; il a une saveur très-faible, parce qu'il est très-peu soluble à froid dans l'eau; il rougit cependant la teinture de tournesol. Les acides minéraux concentrés le dissolvent sans l'altérer; l'eau qu'on y ajoute ensuite l'en sépare presque entièrement. Il se volatilise à + 350°. Quand il est hydraté, les cristaux perdent 20,75 pour 100 d'eau à une douce chaleur; ils deviennent opaques et anhydres. Dans cet état, on peut le faire cristalliser en le dissolvant à chaud dans l'acide sulfurique concentré; par le refroidissement, une partie de l'acide cyanurique anhydre cristallise régulièrement en octaèdres, si le refroidissement est lent.

On peut obtenir l'acide cyanurique par plusieurs procédés. D'abord, en décomposant l'urée par la chaleur. 3 équivalents de cette

Digitized by Google

substance se décomposent en 1 équivalent d'acide cyanurique hydraté et 3 équivalents d'ammoniaque :

$$3\,(C^2\,N^2\,H^4\,O^2) = C^6\,N^3\,O^3, 3HO + 3\,NH^3.$$

Ce procédé a été indiqué par M. Wöhler. Il faut ménager la chaleur. L'urée commence par fondre, puis elle dégage de l'ammoniaque à l'état de gaz. Il se sublime une matière blanche, qui est du cyanate d'ammoniaque: l'acide cyanurique reste dans la cornue. Le cyanate d'ammoniaque se produit accidentellement, parce que la portion d'acide cyanurique qui occupe le fond de la cornue, étant plus fortement chauffée, se transforme en acide cyanique hydraté, dont les vapeurs, en se distillant, se combinent avec l'ammoniaque qui se dégage; ce cyanate d'ammoniaque se transforme ensuite spontanément en urée. Il est très-difficile de débarrasser entièrement l'acide cyanurique de l'ammoniaque qui se produit dans cette réaction par la seule action de la chaleur, parce qu'on décomposerait alors une grande partie de l'acide. Le meilleur moyen de le purifier est de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, qui se combine avec l'ammoniaque; puis en versant de l'eau : à cette dissolution on ajoute de l'acide nitrique par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes et que la liqueur soit devenue incolore. L'acide nitrique n'agit que sur la matière colorante qui donnait à l'acide cyanurique une teinte grise; on ajoute alors de l'eau, qui sépare l'acide cyanurique sous forme d'une poudre blanche cristalline.

On peut encore purifier l'acide cyanurique en le mettant en suspension dans l'eau, et l'on traite alors par un courant de chlore.

M. Wurtz a indiqué le procédé suivant : On fait passer un courant de gaz, chlore sec, sur l'urée en fusion : la réaction s'opère entre 3 équivalents d'urée et 3 de chlore; on produit ainsi 1 équivalent de nitrogène, 1 d'acide chlorhydrique, 2 de chlorhydrate d'ammoniaque, enfin un d'acide cyanurique hydraté :

$$3\,(C^2N^2\,H^4\,O^2) + 3Cl = N + HCl + 2\,(NH^3\,HCl) + C^6\,N^3\,O^3, 3HO.$$

Le chlorhydrate d'ammoniaque étant très-soluble dans l'eau, même froide, on l'enlève facilement par des lavages.

Cet acide a la même composition; pour 100, que les acides cyanique et fulminique, c'est-à-dire, cyanogène, 76,47, et oxygène, 23,53, ou carbone, 34,81; nitrogène, 41,66; oxygène 23,53. C'est donc aussi un isomère de l'acide cyanique. Cet acide est sans usage.

On ne connaît pas de combinaisons du carbone et du fluor.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU CARBONE ET DU CHLORE.

Le carbone ne peut se combiner directement avec le chlore, ni sous l'influence de la chaleur, ni par l'action des courants électriques les plus puissants; mais par voie indirecte ces deux corps se combinent en diverses proportions, et donnent ainsi naissance à un grand nombre de produits dont la plupart résultent de substitutions dans des composés organiques. C'est seulement en traitant de ces matières que l'on examinera les chlorures de carbone qu'ils produisent.

Quoique ces deux corps ne se combinent que difficilement entre eux, leurs combinaisons sont très-stables : toutes sont mauvais conducteurs de l'électricité. L'eau et les bases les plus énergiques ne les décomposent pas.

SESQUICHLORURE DE CARBONE, C^4Cl^6 = 213 ou 2959,2.

Si l'on suivait l'ordre de chloruration croissante, on devrait commencer par le sous-chlorure; mais, le sesquichlorure servant à la préparation des autres combinaisons, nous devons commencer par ce composé.

Le sesquichlorure de carbone est solide, incolore, insipide; il se présente sous la forme de prismes aciculaires ou de lames friables; il a une odeur aromatique un peu camphrée; il est presque insipide; sa densité est près de 2 fois celle de l'eau; il fond à + 160°, et bout à + 180°. Les vapeurs, en se condensant, donnent des cristaux qui dérivent de l'octaèdre. La densité de sa vapeur est 8,157, d'après M. Regnault. La chaleur rouge le décompose : un tiers du chlore se sépare, et il se produit un autre chlorure dont la formule devient C^4Cl^4. Le sesquichlorure de carbone est presque insoluble dans l'eau. L'acide nitrique en dissout une petite quantité sans le décomposer; il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles.

L'iode, le soufre et le phosphore lui enlèvent le tiers du chlore qu'il contient, et produisent ainsi, comme la chaleur rouge, le chlorure C^4Cl^4.

On obtient le sesquichlorure de carbone au moyen de l'action du chlore en excès sur le gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné; l'action directe de la lumière solaire, quoique non indispensable, facilite la réaction. On peut remplacer le gaz oléfiant par l'éther ordinaire ou

Digitized by Google

par l'éther chlorhydrique. L'action de la lumière est nécessaire dans ces deux cas : ces procédés sont dus à M. Faraday et à Laurent. M. Malagutti l'a obtenu en exposant à une température de + 300° l'éther perchloré, dont la formule est $C^4 Cl^5 O$.

L'équivalent de ce corps, représenté par 4 volumes de vapeur, est composé de 4 volumes de vapeur de carbone et 12 de chlore. Ainsi la combinaison produit une condensation de 4 à 1 ; en poids, il contient :

Carbone. . . .	10,13
Chlore.	89,87
	100,00

PROTOCHLORURE DE CARBONE, $C^4 Cl^4$ =142 ou 2072,8.

Le protochlorure de carbone a été découvert par M. Faraday. Il est liquide, incolore, transparent : sa densité est 1,619; son pouvoir réfrigérent, 1,488. Il n'est pas solidifié, selon M. Regnault, par un froid de — 18° ; il bout à + 122°. M. Faraday lui donne pour densité 1,553, et pour point d'ébullition + 72°. Il est donc probable que les expériences ont été faites sur des corps très-différents. La densité de sa vapeur est 5,724, selon M. Regnault.

Le protochlorure de carbone est insoluble dans l'eau, et dans les acides, mais très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles fixes et volatiles.

Il ne s'enflamme pas dans l'air ni l'oxygène secs; mais il brûle dans ces gaz humides. Il colore la flamme de l'alcool en jaune: la flamme devient très-brillante et en même temps fuligineuse.

Si l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange de vapeurs d'eau et de chlorure, il se produit une violente détonation : il se forme de l'acide chlorhydrique, et du charbon se dépose. L'étincelle électrique produit la même réaction sur ce mélange. Le chlore le transforme en sesquichlorure, sous l'influence de la lumière, en présence de l'eau; on obtient en outre de l'acide chloracétique et de l'acide chlorhydrique.

Le potassium est sans action sur ce corps à l'état liquide; mais sa vapeur est décomposée : il se forme du chlorure de potassium et un dépôt de carbone; il y a incandescence. Les autres métaux, en général, ne décomposent ce corps qu'en partie; il se forme un chlorure métallique et du sous-chlorure de carbone de la formule $C^4 Cl^2$.

Digitized by Google

M. Faraday a découvert ce corps en faisant passer lentement le sesquichlorure en vapeur dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge. Les vapeurs, en sortant du tube de porcelaine, doivent être condensées dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel. Dans cette réaction, on obtient des cristaux qui peuvent être un mélange de sesquichlorure qui n'a pas été décomposé, du sous-chlorure, et du protochlorure liquide. Le chlore devenu libre se dégage en partie ; le reste est dissous, mais non combiné dans le protochlorure, auquel on enlève facilement ce chlore en l'agitant avec du mercure, puis le distillant à la plus basse température possible; avec cette précaution, le chlorure de mercure et le chlorure de carbone solide, qui sont moins volatils, restent dans la cornue.

M. Regnault obtient ce corps par un autre procédé : il dissout le sesquichlorure de carbone dans l'alcool, et le verse goutte à goutte dans une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique. La réaction est très-vive; du soufre se dépose, et il se forme du chlorure de potassium, qui, étant peu soluble dans l'alcool, se dépose aussi en poudre blanche, $C^4Cl^6 + 2(KS, HS) = 2HS + 2S + 2K\,Cl + C^4Cl^4$: on laisse éclaircir la liqueur ; on la décante et la distille pour la séparer du sulfure de potassium excédant. La liqueur distillée contient le protochlorure de carbone en dissolution dans l'alcool; on y ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'on ait séparé tout le chlorure, qui, étant plus pesant que l'eau, se rend au fond du vase.

Il y a un troisième procédé dont nous parlerons aux dérivés de la liqueur des Hollandais.

L'équivalent de ce corps est représenté par 4 volumes de la vapeur, contenant 4 volumes de vapeur de carbone et 8 de chlore; il y a donc condensation de 3 à 1. Sa composition, en poids, est de

Carbone. . . .	14,47
Chlore.	85,53
	100,00

SOUS-CHLORURE DE CARBONE, $C^4Cl^2 = 95$ ou 1186, 4.

Cette combinaison a été observée depuis longtemps par M. Julia dans les produits accidentels d'une fabrication d'acide nitrique, dans laquelle il l'avait trouvée sous la forme d'un sublimé cristallin,

Digitized by Google

MM. Faraday et Philips, chargés par lui de l'examiner, en ont déterminé la composition. M. Julia ne revit plus ce produit se former.

Ce chlorure est sous forme d'aiguilles fines, blanches, d'un éclat soyeux, sans odeur à froid, mais répandant une faible odeur de graisse quand on le chauffe ; il est insipide. Il se vaporise à + 120°, et la sublimation est très-rapide à + 200°. Il ne se décompose qu'à la température du rouge blanc ; le chlore se dégage entièrement, et le carbone se dépose. Il brûle seulement tant qu'on le maintient dans la flamme d'une lampe à alcool. Sa vapeur, mêlée d'oxygène, détone par l'étincelle électrique; en passant sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, il se décompose; il se forme de l'acide carbonique qui se dégage, du chlorure de cuivre et du cuivre métallique. L'oxyde de calcium, dans les mêmes circonstances, donne un mélange de chlorure de calcium, de carbonate de chaux et de charbon. Le potassium se comporte comme avec les autres chlorures de carbone.

Le sous-chlorure de carbone est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

M. Regnault est parvenu à reproduire ce corps en faisant passer dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine chauffé au rouge tous les autres chlorures de carbone : il se dégage du chlore, et le sous-chlorure se condense en aiguilles dans les parties du tube les moins chaudes. Pour le purifier on le dissout dans l'éther dont on le sépare, soit par l'évaporation spontanée, soit en le sublimant après avoir distillé l'éther à une douce chaleur.

Ce chlorure est composé, pour 4 volumes de sa vapeur, qui constituent son équivalent, de 4 volumes de carbone et de 4 de chlore ; il y a condensation dans le rapport de 2 à 1. En poids, il contient :

Carbone.	26,13
Chlore.	73,87
	100,00

PERCHLORURE DE CARBONE, $C^2 Cl^4$ = 154 ou 1186,4.

Le perchlorure de carbone a été découvert par M. Regnault. Il est liquide, incolore; il a une odeur aromatique piquante, sa densité est 1,599 ; il bout à + 78° ; la densité de sa vapeur calculée est 5,296 : par l'expérience M. Regnault a trouvé 5,3014.

Lorsqu'on le fait passer en vapeur dans un tube de porcelaine

Digitized by Google

chauffé au rouge, il se décompose en abandonnant une partie du chlore et en produisant les autres chlorures et principalement le protochlorure. Si le tube n'est chauffé qu'au rouge sombre, on obtient une combinaison qui a la même composition que le sesquichlorure, c'est-à-dire C^4Cl^6, mais dont la vapeur a une densité égale à 4,082, tandis que celle du sesquichlorure que nous avons étudié est 8,157. C'est un isomère de ce corps, dont l'équivalent est moitié de celui du sesquichlorure, et doit être représenté par C^2Cl^3 pour 4 volumes de sa vapeur; il pèse 118,5 ou 1479,6.

Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il n'est pas décomposé par les dissolutions aqueuses ou alcooliques des alcalis caustiques ou des sulfures alcalins.

L'acide sulfureux se combine avec lui, et produit un composé cristallisable dont la formule est C^2Cl^4, 2 SO^2.

M. Regnault a obtenu ce composé en faisant agir le chlore sec sur l'éther chlorhydrique de l'alcool méthylique, dont la formule est C^2H^3 Cl, ou sur le chloroforme, qui est représenté par C^2HCl^3. On met l'éther ou le chloroforme dans une cornue tubulée C (*fig.* 87) à laquelle on adapte un récipient également tubulé D que l'on entoure d'un mélange refrigérant. Le chlore que l'on dégage du ballon A passe à travers le tube en U, B, contenant du chlorure de calcium qui le dessèche, et de là arrive par un tube au fond de la cornue, que l'on chauffe doucement pour faire bouillir légèrement le chloroforme, afin de faciliter la réaction, sur laquelle la lumière a fort peu d'action : on cohobe plusieurs fois, c'est-à-dire que l'on replace dans la cornue le produit condensé en D, et l'on continue le courant de chlore tant qu'il se produit de l'acide chlorhydrique. Plus on conduit l'opération lentement, plus on a de produit.

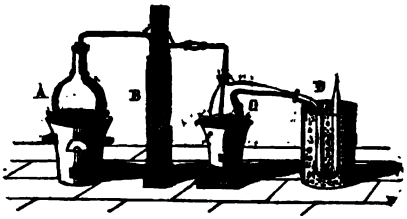


Fig. 87.

Le liquide obtenu contient du chlore en dissolution ; on l'enlève au moyen du mercure, et l'on distille pour avoir le chlorure pur.

On peut aussi obtenir ce produit en mêlant 2 volumes de gaz des marais C^2H^4 avec un peu plus de 8 volumes de chlore sec. On a donc en présence 2 volumes de vapeur de carbone, 4 d'hydrogène et 8 de chlore. On laisse le mélange agir spontanément : le chlorure de carbone se dépose au fond du vase ; la couleur du chlore disparaît.

Digitized by Google

Les 4 volumes d'hydrogène se combinent avec 4 de chore, et il se produit 8 volumes d'acide chlorhydrique.

$C^2H^4 + 8\,Cl = C^2Cl^4 + 4HCl$. On purifie le produit de la même manière. M. Kolbe indique comme le mode le plus avantageux le procédé suivant : On dégage du chlore que l'on dessèche, comme l'indique la figure 87. Le chlore traverse alors un flacon C (*fig.* 88) qui remplace la cornue, et contenant du sulfure de carbone que l'on n'a pas besoin de chauffer pour que le chore entraîne sa vapeur; le mélange arrive dans un tube de porcelaine D E, que l'on chauffe au rouge dans le fourneau FG. Le tube de porcelaine est rempli de fragments de porcelaine, pour multiplier les surfaces ; les vapeurs, en sortant du tube de porcelaine, se rendent dans le flacon H, placé dans un mélange refrigérant qui les condense. On place entre le vase C, qui contient le sulfure de carbone, et le fourneau, une brique debout pour le garantir de la chaleur. Il se forme en même temps du chlorure de soufre et du bichlorure de carbone : $2\,CS^2 + 8Cl = 4SCl + C^2\,Cl^4$.

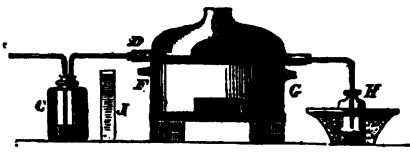


FIG. 88.

On traite le produit par un mélange de potasse caustique et de chaux délayée dans l'eau. Le chlorure de soufre seul est décomposé. Il se forme du chlorure de calcium et du sulfure de potassium. Le bichlorure de carbone n'éprouve aucune décomposition ; on le sépare au moyen de la distillation.

Cette opération demande quelques précautions. Si le tube de porcelaine n'est pas assez chaud, ou bien si la quantité de vapeur de sulfure de carbone est trop considérable, le produit peut contenir divers chlorures de carbone ou de l'acide sulfhydrique.

Ce corps est composé pour 4 volumes, ou l'équivalent, de 2 volumes de vapeur de carbone et de 8 volumes de chlore : la condensation est donc dans le rapport de 5 à 2.

En poids, il contient :

Carbone. .	7,8
Chlore . .	92,2
	100,0

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE BROME.

On connaît deux combinaisons de ces corps. La première, dont la composition n'est pas connue, se rencontre quelquefois dans le

Digitized by Google

brome du commerce. C'est un liquide incolore, peu fluide, d'une odeur éthérée, agréable, d'une saveur douce : sa densité est 2,436; il n'est pas solidifié à — 25°. Berzélius dit qu'il est solide à + 5°. Il est probable que le produit qui lui a donné ce résultat contenait un autre bromure. Il bout à + 120°. On peut donc facilement en séparer le brome quand ce dernier en contient.

Il est un peu soluble dans l'eau ; l'alcool, l'éther, le brome, peuvent le dissoudre en grande quantité. Les acides sulfurique et nitrique sont sans action sur lui.

Le potassium le décompose à chaud, avec incandescence. Les dissolutions alcalines ne l'altèrent pas ; mais la potasse, à la température de sa fusion, le décompose en produisant du bromure de potassium et du carbonate de potasse.

On prépare ce bromure de carbone en mêlant 2 parties de brome avec 1 du produit $C^4H^4I^2$, qui résulte de la décomposition de l'éther iodhydrique à la chaleur rouge : la réaction s'opère avec un grand dégagement de chaleur; il se forme du bromure d'iode et du bromure de carbone : on sépare le bromure d'iode au moyen d'une faible dissolution de potasse, qui est sans action sur le second.

M. Lœvig a obtenu un autre bromure de carbone, qui est sous forme d'écailles cristallines blanches, douces au toucher, friables, dont l'odeur ressemble à celle de l'éther nitrique et la saveur âcre. Ce corps fond à + 50° environ enun liquide incolore qui, par une chaleur un peu plus élevée, se sublime et produit des aiguilles blanches nacrées.

Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool et l'éther ; les acides, les alcalis, le nitrate d'argent, sont sans action sur lui.

On prépare ce composé en dissolvant dans l'alcool ou dans l'éther autant de brome que ces corps peuvent en prendre. Au bout de quelque temps, il y a effervescence due à la production d'acide bromhydrique qui se dégage en grande partie. Lorsque la réaction est terminée, on traite par une dissolution alcoolique de potasse, que l'on ajoute jusqu'à décoloration complète ; on distille alors l'alcool à une douce chaleur, et l'on traite le résidu par l'eau, qui fait déposer le bromure de carbone en poudre cristalline blanche que l'on purifie par des lavages. Il se produit en même temps un corps huileux jaune qui n'a pas été examiné, et qui doit être une autre combinaison de carbone et de brome.

Digitized by Google

On doit le représenter par la formule C^4Br^4, représentant 4 volumes de sa vapeur; il est composé, en poids, de :

Carbone. . .	7,3
Brome . . .	92,7
	100,0

COMBINAISONS DU CARBONE ET DE L'IODE.

On n'a obtenu jusqu'ici qu'une seule combinaison de carbone et d'iode, c'est un liquide jaunâtre, qui répand une odeur éthérée pénétrante, d'une saveur douce, accompagnée d'une sensation de froid analogue à celle que donne la menthe : il est plus dense que l'acide sulfurique ; il n'est pas inflammable, même dans la flamme de l'alcool.

Il est presque insoluble dans l'eau ; il se décompose à l'air, il se colore de plus en plus du rouge au brun, ce qui est dû à l'iode qui s'en sépare. Le chlore le décompose promptement, le potassium n'a pas d'action sur lui.

On prépare ce composé en distillant 1 partie du corps $C^4H^4I^2$, qui sert à la préparation du bromure, avec 1 de protochlorure de phosphore, PCl^5, ou 4 de chlorure de mercure, HgCl. On chauffe seulement assez pour fondre le corps $C^4H^4I^2$; le produit de la distillation passe directement sous l'eau dans laquelle plonge le col de la cornue, et il se rassemble au fond. On le purifie en le lavant successivement avec de la potasse, puis avec de l'acide sulfurique, et enfin de l'eau.

On pense qu'il doit être représenté par la formule C^4I^4.

SULFURE DE CARBONE, CS^2 = 38 ou 475.

On ne connaît jusqu'ici que cette seule combinaison du carbone et du soufre bien définie : elle a été découverte en 1796 par Lampadius, en distillant une tourbe qui contenait beaucoup de pyrite ou bisulfure de fer.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore, d'une odeur fétide, qui ressemble à celle de l'acide sulfhydrique ; il est extrêmement fluide : sa densité est 1,263 ; il bout à + 45° ; la densité de sa vapeur calculée est 2,648. Par l'expérience on trouve 2,67 : la tension de sa vapeur étant très-grande, en l'évaporant dans le vide on peut produire un froid de — 60° : si l'on en met une goutte dans un flacon rempli d'air, il se réduit immédiatement en vapeur et produit un mélange détonant ; il est très-inflammable ; il brûle avec une flamme

Digitized by Google

bleue : il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. On n'est pas parvenu à le solidifier, à quelque abaissement de température qu'on l'ait exposé : aussi peut-on s'en servir pour construire des thermomètres destinés à mesurer des températures assez basses pour solidifier le mercure. Il n'est pas décomposable par les températures les plus élevées, puisque c'est alors, au contraire, qu'il se produit le plus facilement.

Il est insoluble dans l'eau sous laquelle on le conserve souvent. Un grand nombre de métaux le décomposent à chaud. Il se forme des sulfures. Le carbone est mis en liberté ; les oxydes métalliques donnent des sulfures, et en même temps il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Il dissout facilement le soufre. Si l'on abandonne cette dissolution à une lente évaporation en la renfermant dans un flacon mal bouché, le soufre cristallise en octaèdres transparents.

Il se combine avec l'acide sulfhydrique à équivalents égaux : M. Zeise l'a obtenu en décomposant les sulfocarbonates, soit par l'eau, si le métal peut la décomposer, soit par l'acide chlorhydrique. Ce corps se dépose ; c'est un liquide oléagineux, transparent, brun-rouge ; sa formule est CS^2, HS.

On prépare le sulfure de carbone en mettant la vapeur de soufre en contact avec du charbon chauffé au rouge ; plus la température est élevée, mieux la réaction se produit. On arrive à ce résultat de plusieurs manières.

Dulong a proposé de chauffer dans une cornue de grès un mélange de pyrite de fer et de charbon ; le bisulfure de fer, à la température rouge, abandonne une partie de son soufre, dont la vapeur au contact du charbon se combine avec lui. L'opération réussit bien ; mais ordinairement, dans les laboratoires, on place du charbon de bois, et de préférence de la braise de boulanger, dans un tube de porcelaine A B, disposé dans un fourneau que l'on incline légèrement (*fig.* 89). A l'extrémité supérieure A, on adapte un bouchon que l'on retire toutes les fois qu'il faut mettre du soufre à l'extrémité B ; on dispose une allonge courbe C, dont le bec arrive dans un flacon D, à moitié plein d'eau, que l'on refroidit. Au bouchon qui traverse le bec de l'allonge on

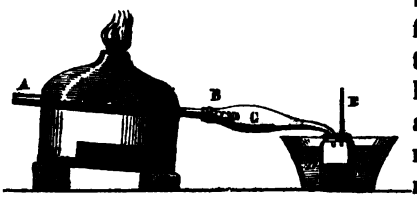


Fig. 89.

Digitized by Google

ajoute un tube droit F, par lequel les gaz se dégagent. Lorsque le tube est rouge, on retire le bouchon placé en A, on introduit un fragment de soufre et l'on replace le bouchon. Le soufre, fondant, coule sur le charbon rouge, se réduit en vapeurs qui se combinent avec lui immédiatement : le sulfure de carbone qui en résulte distille et passe dans l'allonge, tombe de là dans le récipient, et se réunit au fond de l'eau. Dès que les vapeurs ont cessé de se montrer, on introduit un autre morceau de soufre, et ainsi de suite. Il y a toujours une portion plus ou moins considérable de soufre qui échappe à la réaction et distille aussi ; mais, en se condensant, la plus grande partie se solidifie dans l'allonge, et retient une partie du sulfure de carbone. Le produit obtenu contient toujours une certaine quantité de soufre en dissolution et qui le colore ; on le purifie par la distillation, après l'avoir séparé de l'eau par décantation. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération sont : l'azote de l'air, qui pénètre dans le tube pendant que l'on introduit le soufre ; de l'acide sulfhydrique, parce que le charbon contient toujours une certaine quantité d'hydrogène ; mais, comme le gaz ne tarde pas à être épuisé, cet effet ne se produit qu'au commencement de l'opération ; enfin de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone produit par l'oxygène de l'air. Ces gaz, en se dégageant, entraînent toujours une certaine quantité de sulfure de carbone : on évite en grande partie cet inconvénient en plaçant le soufre dans une cornue que l'on adapte en A du tube de porcelaine : on distille lentement le soufre, et, comme on n'introduit plus d'air, il n'y a plus de nitrogène, d'acide sulfureux, d'acide carbonique, etc.

On obtient une plus grande quantité de produit en remplaçant le tube par une cornue en grès *A* (*fig.* 90), vernie en dedans, portant une tubulure *B*, qui se prolonge jusqu'à peu de distance du fond ; on remplit la cornue de charbon ; on adapte un bouchon à la tubulure, puis au col de la cornue une allonge et un flacon qui sont disposés comme dans l'appareil précédent. La cornue est portée au rouge, et l'on introduit successivement le soufre en petits fragments par la tubulure. On peut, au moyen de cette disposition, préparer une assez grande quantité de sulfure de carbone ; mais il revient cependant ainsi à un prix trop

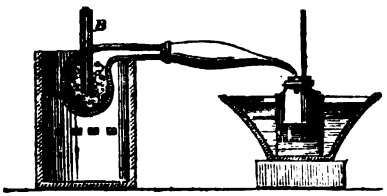


Fig. 90.

Digitized by Google

élevé pour satisfaire l'industrie, qui en emploie une quantité très-considérable pour la fabrication du caoutchouc vulcanisé. On a cherché à l'obtenir en grand à un prix aussi bas que possible. Plusieurs appareils ont été proposés et adoptés; nous donnons celui de M. Gérard, qui semble le plus complet (*fig.* 91) :

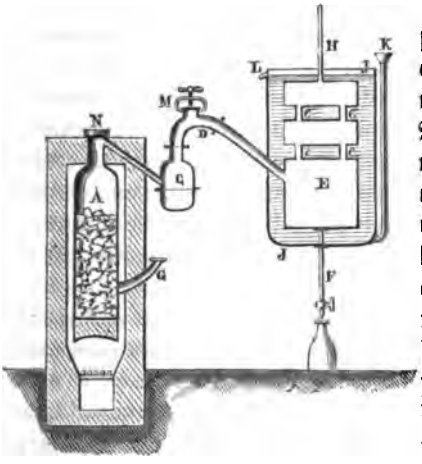


Fig. 91.

A est un cylindre comprimé, en fonte épaisse de 4 centimètres. Son grand diamètre a 1 mètre, sa hauteur 2 mètres. Il est luté intérieurement et extérieurement avec un lut réfractaire. B est un ajutage latéral par lequel les vapeurs de sulfure de carbone se dégagent et arrivent dans une sorte de barillet C, composé de deux parties reliées par des boulons, la partie inférieure pouvant contenir 30 à 40 litres, afin que le soufre entraîné par le sulfure de carbone puisse s'y déposer. Au bout de un ou deux jours on démonte cette partie inférieure, et l'on retire le soufre, qui y forme une incrustation cristallisée en octaèdres.

Le sulfure de carbone se rend par le tube D dans un condenseur E, formé de trois réservoirs communiquant entre eux par les tuyaux *e*, *e*, *e*, *e*, ayant un diamètre de 1 mètre 50 centimètres : la capacité inférieure doit pouvoir contenir tout le produit d'une opération. H est un tube étroit partant de la partie supérieure de cet appareil, et conduisant les gaz et les vapeurs non condensées au-dessus du toit l'usine.

Ce condenseur est placé dans un réfrigérant J, J, dans lequel arrive par le bas un courant d'eau froide au moyen du tuyau K; l'eau échauffée s'écoule par le trop plein L.

Le cylindre A contient environ 700 litres de charbon poreux que l'on y introduit par l'ouverture N, qui peut être fermée hermétiquement; on prend de préférence de la braise de boulanger; on y introduit le soufre par le tube G. L'opération pour un pareil chargement de charbon dure environ 12 heures, et on l'abandonne pendant le nuit; elle s'arrête d'elle-même.

On retire le sulfure de carbone du condenseur au moyen du tuyau

Digitized by Google

F, qui est muni d'un robinet pour le recevoir dans des vases en zinc.

Le tuyau D présente, à la partie supérieure du coude, une ouverture par laquelle on le nettoie quand du soufre, s'y étant déposé, vient à l'engorger; on bouche hermétiquement cette ouverture au moyen d'une plaque M, maintenue par un crampon à vis de pression.

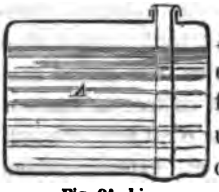


Fig. 91 *bis*.

On conserve le sulfure dans des vases en zinc A (*fig.* 91 *bis*) en forme de boîtes ne présentant qu'une ouverture B, qui peut former une sorte de fermeture hydraulique : par cette ouverture passe un tuyau C qui plonge jusqu'au fond du vase et dont le rebord supérieur se recourbe; ce tuyau a un diamètre de 8 centimètres. Dans la partie annulaire de l'ouverture B, dans laquelle plonge le rebord du tuyau C, on met de l'eau : on en introduit également une petite quantité dans le tuyau lui-même pour éviter l'évaporation.

Pour retirer le sulfure de carbone de ce vase, on se sert d'un siphon (*fig.* 91 *ter*) dont la branche la plus courte est recourbée en A; l'autre branche est terminée par un robinet B. A la partie supérieure se trouve une ouverture en entonnoir C, par laquelle on verse le liquide pour amorcer le siphon. Il faut que le robinet B soit fermé : on bouche en A avec le doigt, et l'on ouvre un autre robinet D, placé à la partie supérieure de la branche B pour laisser sortir l'air. Lorsque le siphon est rempli, on ferme C et D. On peut conserver le siphon amorcé, quand il est plongé dans le tuyau C de la figure 91 *bis*.

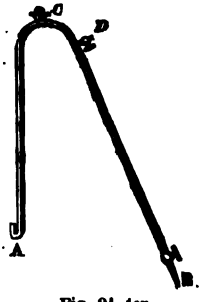


Fig. 91 *ter*.

On peut, avec un appareil semblable, préparer 100 kilogrammes de sulfure de carbone brut par jour; il faut le purifier en le distillant au bain-marie dans un alambic qui doit être en zinc, comme les vases dans lesquels on le conserve.

Le cylindre peut être construit en tôle épaisse; mais le fer résiste encore moins que la fonte à l'action du soufre, et celle-ci ne dure pas elle-même plus de 8 à 10 jours.

Le sulfure de carbone est composé de 1 volume de vapeur de carbone et de $\frac{2}{3}$ de volume de vapeur de soufre, et, en poids, de :

Carbone. . . .	15,78
Soufre.	84,92
	100,00

Digitized by Google

Le charbon qui a servi à la préparation du sulfure de carbone retient du soufre qui ne peut en être séparé par la chaleur rouge en vase clos; c'est donc probablement une combinaison réelle. Si l'on fait un mélange de ce charbon réduit en poudre avec du nitrate de potasse, et que l'on chauffe ce mélange, le charbon et le soufre brûlent en donnant de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique qui se combine avec la potasse, ce qui est un moyen simple d'en faire l'analyse; mais jusqu'ici on n'a pas cherché à déterminer les proportions dans lesquelles ces deux corps sont combinés.

On obtient facilement cette combinaison, d'après Proust, en lavant de la poudre pour dissoudre le nitrate de potasse, puis en chauffant au rouge dans une cornue de grès le mélange de charbon et de soufre qui reste.

Le sulfure de carbone sert dans les laboratoires à produire une grande quantité de réactions, d'où il dérive des composés souvent importants, au moins pour l'étude de la chimie : nous ne citerons ici que les produits qui n'appartiennent pas à la chimie organique, et dans lesquelles le carbone se sépare généralement du soufre pour se combiner avec le chlore, tandis que le soufre se combine avec l'oxygène.

BISULFITE DE PERCHLORURE DE CARBONE,

$C^2\ Cl^4,\ 2SO^2 = 218$ ou $2986,4$.

Ce composé a été découvert par MM. Berzélius et Marat; M. Kalbe a fait depuis une étude complète de ce corps.

Ce composé est solide, cristallin, blanc; son odeur est vive et provoque les larmes; il fond à $+135°$ en un liquide incolore qui bout à $+170°$; les vapeurs, en se condensant, donnent des cristaux rhomboédriques.

Il est insoluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Lorsqu'il est en contact avec l'eau, il rougit la teinture de tournesol; il est possible que cet effet ne soit dû qu'à sa décomposition, qui peut-être a lieu dès les premiers moments du contact des deux corps, puisqu'en effet, au bout d'un certain temps, l'air humide même le transforme en acides, chlorhydrique, sulfureux, sulfurique et carbonique.

La chaleur rouge le décompose. On obtient du protochlorure de carbone, du chlore et de l'acide sulfureux :

$$2\,(C^2Cl^4,\ 2SO^2) = C^4\,Cl^4 + Cl^4 + 4\,SO^2.$$

Digitized by Google

L'acide sulfurique concentré le décompose à chaud quand il est en grand excès : il se produit de l'acide chlorhydrique, du gaz chlorocarbonique de l'acide sulfureux est mis en liberté; 2 équivalents d'eau de l'acide sulfurique sont décomposés. Les alcalis le transforment en un acide complexe que nous citerons plus loin :

$$C^2Cl^4,2SO^2 + n(SO^3, HO) = 2HCl + 2COCl + 2SO^2 + n(SO^3, HO) - 2HO.$$

On peut obtenir ce corps en traitant le sulfure de carbone par l'eau régale, ou bien en introduisant dans un flacon du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, qui dégagent du chlore, du sulfure de carbone et deux fois autant d'acide nitrique que le sulfure de carbone.

Il faut agiter de temps en temps et quelques jours d'exposition à une température de + 30°. Quand on voit que la réaction est achevée, parce qu'il n'y a plus dégagement de gaz, on soumet le tout à une distillation lente; le sulfure de carbone non décomposé distille le premier, puis une liqueur jaune qui est un chlorosulfure de carbone observé d'abord par MM. Vöhler et Kolbe, dont la formule est $C^4S^4Cl^4$. On élève alors un peu la température, et le bisulfite de perchlorure de carbone se sublime en cristaux sur les parois du col de la cornue.

La séparation se fait facilement par cette méthode, puisque le sulfure de carbone bout à + 45°, le chlorosulfure à + 70°, et le bisulfure seulement à + 170°. On peut recueillir ainsi successivement à part chacun de ces trois produits.

Le chlorosulfure de carbone $C^4S^4Cl^4$ possède, comme la plupart de ces sortes de produits, une odeur vive et irritante; sa densité est 1,46. L'eau et les acides, même les plus énergiques, sont sans action sur lui. Les alcalis, au contraire, le décomposent lentement; il absorbe une assez grande quantité de gaz ammoniac : le sulfure de carbone le décompose aussi à la longue.

Le bisulfite de perchlorure de carbone peut abandonner un de ses équivalents de chlore, auquel se substitue un équivalent d'oxygène; le corps qui en résulte est un acide bien caractérisé, qui prend 1 équivalent d'eau : sa formule devient alors $C^2Cl^3O, 2SO^2, HO$; c'est un acide monobasique, auquel on a donné le nom de perchlorocarbosulfureux.

Il est solide, incolore, inodore; il attire l'humidité de l'air, et se dissout en grande quantité dans l'eau; on peut facilement faire cris-

Digitized by Google

taliser cette dissolution, donne alors des prismes contenant, outre l'équivalent d'eau basique, 2 équivalents d'eau de cristallisation, comme l'acide oxalique. Lorsqu'on les chauffe, ils fondent à +130°; et si l'on élève la température entre +160° et +170°, une partie se sublime, le reste se décompose; ce qui est un autre trait de ressemblance avec l'acide oxalique.

Les sels que forme cet acide sont solubles dans l'eau et l'alcool; ils sont décomposables par la chaleur, et ne laissent pour résidu que des chlorures.

On obtient cet acide en faisant réagir les dissolutions alcalines, et de préférence celle de baryte, sur le bisulfite de perchlorure de carbone, et en décomposant ensuite le sel par l'acide sulfurique.

BISULFITE DE PROTOCHLORURE DE CARBONE, $C^2 Cl^2 2SO^2$.

Lorsqu'on fait agir des corps réducteurs, simples ou composés, sur le bisulfite de perchlorure, on produit ce nouveau corps, mais en dissolution dans l'eau, dont on n'est pas parvenu à le séparer. Ainsi, en faisant agir l'acide sulfureux, il y a décomposition de l'eau par 2 équivalents d'acide sulfureux, lesquels, s'emparant de 2 équivalents d'oxygène pour se transformer en acide sulfurique, mettent en même temps en liberté 2 équivalents d'hydrogène, qui enlèvent 2 équivalents de chlore pour produire de l'acide chlorhydrique.

$$(C^2Cl^4 2SO^2) + nHO + 2SO^2 = (C^2 Cl^2 2SO^2) + n_{-2} HO + 2SO^3 + 2HCl.$$

Si l'on agit avec l'acide sulfhydrique, il y a également formation d'acide chlorhydrique, mais c'est l'acide sulfhydrique qui cède son hydrogène au chlore; il y a dépôt de 2 équivalents de soufre. Le fer, le zinc, s'emparent de 2 équivalents de chlore directement; le protochlorure d'étain, de même.

Ce nouveau corps a toutes les propriétés des acides : il est incolore, inodore; le chlore le ramène à l'état de bisulfite de perchlorure.

Si l'on met cet acide en contact avec des bases, il produit des sels dont on peut le séparer en traitant leur dissolution alcoolique par l'acide sulfurique, l'alcool ne dissolvant pas la plupart des sulfates; on agit de préférence sur le sel de potasse, et la dissolu-

Digitized by Google

tion, évaporée convenablement donne des cristaux qui contiennent 2 équivalents d'eau; la formule devient alors $C^2Cl^2\ 2SO^2,\ 2\ HO$: c'est donc un acide bibasique, et l'on a cru devoir lui donner un nom particulier dans cet état; on l'a nommé acide *chlorocarbosulfureux*, qui appartient aussi bien au corps non cristallisé.

Les sels neutres que forme cet acide contiennent 2 équivalents de base; les sels acides contiennent 1 équivalent de base et 1 d'eau.

On connaît encore deux autres combinaisons dérivées des précédentes : 1° l'acide méthylobisulfureux, $C^2H^2,\ 2SO^2,\ HO$, ainsi nommé parce qu'il contient le radical C^2H^2 de l'alcool méthylique : il résulte de la décomposition du perchlorocarbobisulfite de zinc par la pile; 2° l'acide chlorométhylobisulfureux, $C^2HCl,\ 2SO^2,\ HO$, dans lequel le radical méthylique $C^2\ H^2$ contient un équivalent de chlore substitué à l'un de ses équivalents d'hydrogène. Cet acide dérive de la décomposition de l'acide perchlorocarbosulfureux par l'action simultanée du zinc et de l'acide sulfurique.

Tous ces composés sont sans aucune application; nous avons dû cependant les citer, car souvent un corps peut sembler longtemps n'être susceptible d'aucun emploi, et tout d'un coup son utilité se révéler. Le sulfure de carbone en est un exemple : ce n'est que depuis quelques années que l'industrie s'en sert; jusque-là les laboratoires ne l'employaient que pour quelques réactions, et les cabinets de physique, que pour des expériences de réfraction de la lumière.

SÉLÉNIURE DE CARBONE.

Berzélius, en distillant du ferrocyanure de potassium avec un excès de sélénium, a obtenu un liquide incolore, ayant une odeur analogue à celle du sulfure de carbone, et qui probablement est une combinaison du même ordre. On n'est pas parvenu à combiner ces deux corps directement.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE.

Le chlore et le cyanogène forment des combinaisons isomères qui peuvent être considérées comme les analogues des acides cyanique, fulminique et cyanurique; les condensations sont les mêmes : ainsi le premier, qui est l'analogue de l'acide cyanique, CyO, est représenté par CyCl; il est gazeux. Le second, analogue à l'acide fulminique, Cy^2O^2, a pour formule Cy^2Cl^2; il est liquide. Le troisième enfin, qui correspond à l'acide cyanurique, Cy^3O^3, est représenté par

Digitized by Google

Cy^3Cl^3, et il est solide comme l'acide cyanurique. De même que dans les acides, la composition pour 100 est semblable ; la valeur des équivalents se trouve seulement dans les rapports 1, 2 et 3.

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX, CyCl = 61,5 ou 768?
1 litre pèse 2gr,74733.

Ce corps, découvert par Gay-Lussac, est un liquide incolore; son odeur est piquante; il provoque les larmes; sa densité est 2,12444. Soumis à un froid de — 15°, il se liquéfie; le liquide obtenu cristallise en aiguilles à — 18°, et bout à — 12°. A la température de + 20°, il ne peut être liquéfié que par une pression de 4 atmosphères.

L'eau en dissout 25 volumes; l'éther, 50; l'alcool, 100. La dissolution aqueuse ne rougit pas le tournesol. Quand on met ce gaz en contact avec la dissolution d'un sel de protoxyde de fer, et que l'on y ajoute ensuite un peu d'une solution de potasse ou de soude caustique, on obtient un précipité vert.

La dissolution de ce gaz ne détruit pas les couleurs végétales et ne précipite pas le nitrate d'argent, mais elle ne tarde pas à se décomposer en acide carbonique et en chlorhydrate d'ammoniaque :

$$CyCl \text{ ou } C^2N\,Cl + 4HO = 2CO^2 + NH^3, HCl.$$

Lorsqu'on met ce composé en contact avec du gaz ammoniac, il se forme aussi du chlorhydrate d'ammoniaque, mais en même temps un produit particulier contenant une combinaison de nitrogène et d'hydrogène, autre que l'ammoniaque, qui ne contient que 2 équivalents d'hydrogène, au lieu de 3, et que l'on nomme *amidogène* ou seulement *amide*, dont nous parlerons en traitant de l'ammoniaque comme oxyde d'un métal hypothéthique encore, contenant un équivalent d'hydrogène de plus que l'ammoniaque. Toute les combinaisons dans lesquelles entre NH^2, c'est-à-dire l'amidogène ou amide, constituent une classe de corps que l'on nomme aussi *amides*.

En mêlant donc 4 équivalents de chlorure de cyanogène avec 2 de gaz ammoniac, un des deux équivalents de ce gaz en perd 1 d'hydrogène, qui se combine avec le chlore pour produire de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'autre équivalent d'ammoniaque; le cyanogène s'unit en même temps à l'amidogène, qui, comme le cyanogène, joue toujours le rôle de radical, et l'on a l'équation suivante :

$$Cy\,Cl + 2\,NH^3 = NH^3, HCl + Cy\,NH^2.$$

Digitized by Google

M. Liebig, qui a produit cette réaction, a nommé ce corps *cyanamide*. On obtient d'autres amides analogues au moyen de tous les alcalis volatils organiques ou analogues à l'ammoniaque.

On prépare le chlorure de cyanogène de la même manière que l'acide hypochloreux, en remplaçant l'oxyde de mercure par le cyanure du même métal; la réaction s'opère de la même manière. Le cyanure de mercure est décomposé : il se forme du chlorure de mercure et du chlorure de cyanogène; le cyanure de mercure doit être en poudre et humecté.

Si l'on opère en mettant le cyanure humide dans un flacon plein de chlore, à la température ordinaire, la réaction ne s'achève qu'au bout de quelques jours : il faut opérer dans l'obscurité, si l'on refroidit à — 18°, température à laquelle ce corps cristallise. Il faut avoir soin d'entr'ouvrir le flacon pour que l'air puisse y pénétrer, sans quoi le vide qui résulterait de la condensation du gaz empêcherait au moins de pouvoir déboucher le flacon, qui pourrait même céder à la pression de l'air, si les parois n'étaient pas solides. On peut ensuite détacher les cristaux, et les dissoudre dans l'eau, pour en dégager ensuite le gaz par la chaleur.

MM. Cahours, Cloez et Cannizzaro l'obtiennent en plus grande quantité par un moyen semblable à celui proposé par M. Pelouze, pour préparer en plus grande quantité l'acide hypochloreux : au lieu d'un tube, ces chimistes introduisent le cyanure de mercure en poudre dans un ballon, avec 20 fois son poids d'eau; ils refroidissent le ballon à 0°, et y font arriver un courant de chlore : le chlorure de cyanogène se dissout dans l'eau à mesure qu'il se forme; on le dégage de cette dissolution par la chaleur, comme dans le cas précédent.

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE, $Cy^2\ Cl^2$ = 123 ou 1536,4.

Ce corps a été découvert par Gay-Lassac : c'est un liquide jaunâtre, oléagineux; son odeur est la même que celle du chlorure gazeux. A — 7° il se solidifie, et il bout à + 16°. Ce composé est insoluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool et l'éther : il est précipité par l'eau de ces dissolutions.

On le prépare de la même manière que le précédent, mais sous l'influence de la lumière; on ne doit pas cependant prolonger cette action, parce qu'elle finirait par le décomposer, comme le fait la cha-

Digitized by Google

leur; le produit liquide jaunâtre qui en résulte a pour composition $C^{10} N^2 Cl^{11}$, que l'acide nitrique transforme en un liquide d'une nouvelle composition, ayant pour formule $C^{12} N^4 Cl^{14} O^4$.

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE, Cy^3Cl^3 = 184,5 ou 2304,6.

Ce corps a été découvert par Serullas ; il est sous forme d'aiguilles blanches dont l'odeur âcre est celle de la souris ; sa saveur est peu sensible ; sa densité est 1,32 ; il fond à + 140°, et se réduit à + 190° en vapeur dont la densité est 6,39.

Ce chlorure est à peine soluble dans l'eau, il est assez soluble dans l'alcool et l'éther; si l'on ajoute de l'eau à ces dissolutions, le chlorure en est précipité. L'eau bouillante le décompose : il se forme 3 équivalents d'acide chlorhydrique et 1 d'acide cyanurique.

$$Cy^3 Cl^3 + 3HO = 3HCl + Cy^3 O^3.$$

L'ammoniaque liquide, en contact avec ce corps, produit aussi une amide qui a été nommée *cyanamide chlorée* ou *chlorocyanamide*, dont la formule est $Cy^3, 2NH^2, Cl$. La réaction s'opère entre 1 équivalent de chlorure de cyanogène solide et 4 d'ammoniaque :

$$Cy^3 Cl^3 + 4NH^3 = Cy^3, 2NH^2, Cl + 2 (NH^3, HCl).$$

La cyanamide du chlorure gazeux est représentée par la formule Cy, NH^2. Celle du chlorure solide serait représentée par $Cy^3, 3NH^2$. On ne connaît pas ce composé. Dans la cyanamide chlorée, des équivalents d'amidogène est remplacé par 1 de chlore. Ce produit est décomposé par la chaleur, qui le transforme en acide chlorhydrique, chlorhydrate d'ammoniaque, et un autre corps particulier découvert par M. Liebig, qui, bien que très-complexe, se comporte comme un radical que l'on a nommé *mellon*, et qui réagit comme le cyanogène, car il produit un acide hydrique, et avec les métaux, des mellonures : la formule de ce corps est $C^{12} N^9 H^3$.

Cette réaction remarquable a été analysée par MM. Laurent et Gerhardt :

$$2 (Cy^3, 2NH^2, Cl) \text{ ou } C^{12} N^{10} H^8 Cl^2 = HCl + NH^3, HCl + C^{12}, N^9, H^3.$$

On prépare ce corps en introduisant dans un flacon plein de gaz chlore sec parfaitement pur, de l'acide cyanhydrique anhydre, dont il faut 1 gramme pour un flacon de 1 litre. On bouche le flacon, et on l'expose pendant plusieurs jours à l'action de la lumière solaire :

Digitized by Google

on obtient de l'acide chlorhydrique gazeux et du chlorure de cyanogène qui cristallise sur les parois du flacon. Il faut qu'il y ait un excès de chlore pour arriver à ce résultat; si l'acide cyanhydrique était en excès, on obtiendrait une matière solide, ressemblant à du suif par sa consistance, et d'un rouge foncé. Ces divers chlorures de cyanogène ont la même composition en poids :

Cyanogène.	42,3
Chlore.	57,7
	100,0

Lorsque la réaction est terminée, on débouche le flacon; on y fait passer un courant d'air sec pour chasser l'acide chlorhydrique, on détache les cristaux avec un peu d'eau, et on les presse entre plusieurs doubles de papier à filtre.

M. Persoz a obtenu ce chlorure solide au moyen du chlorure gazeux liquéfié par sa pression dans un tube fermé par les deux extrémités; la transformation s'opère au bout de quelque temps : elle est analogue à la transformation de l'acide cyanique en acide cyanurique.

Tous ces chlorures de cyanogène sont très-délétères. Ils donnent naissance à d'autres produits que nous n'avons pas cités parce que leur composition est loin d'être bien déterminée, et que quelques-uns d'entre eux ne sont probablement que des mélanges de plusieurs corps.

BROMURE DE CYANOGÈNE, CyBr = 104,3 ou 1,325.

Le bromure de cyanogène a été découvert par Serullas : il est solide, incolore, il a une odeur très-pénétrante; il bout à + 15°; suivant Serullas; à + 40°, selon M. Bineau; il cristallise en cubes. La densité de sa vapeur est 3,607, elle est inflammable; il résulte de sa combustion de l'acide carbonique en volume égal au sien. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Les dissolutions alcalines le décomposent en cyanure et en bromate; son équivalent représente 4 volumes résultant de la combinaison de 2 volumes de cyanogène et de 2 de vapeur de brome sans condensation. Sa composition, en poids, donne :

Cyanogène.	24,53
Brome.	75,47
	100,00

Digitized by Google

On prépare le bromure de cyanogène en chauffant, dans une petite cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient, un mélange de parties égales de cyanure de mercure et de brome.

IODURE DE CYANOGÈNE, Cyl = 151,3 ou 1911.

L'iodure de cyanogène est solide, sous forme d'aiguilles blanches très-déliées : il a une odeur particulière, piquante ; il provoque les larmes ; sa saveur est âcre ; il est soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. La lumière le décompose ; les alcalis le décomposent de la même manière que le bromure. Lorsqu'il est en dissolution, le mercure le décompose ; sa réaction est inverse de celle par laquelle on l'obtient. L'acide sulfhydrique le décompose, il est probable qu'il décompose à plus forte raison le bromure : on obtient des acides cyanhydrique, iodhydrique et du soufre. Il ne colore pas l'amidon. L'équivalent de l'iodure de cyanogène est représenté par 4 volumes résultant de la combinaison de 2 volumes de cyanogène et de 2 de vapeur d'iode sans condensation. Sa composition, en poids donne :

Cyanogène.	17,2
Iode.	82,8
	100,0

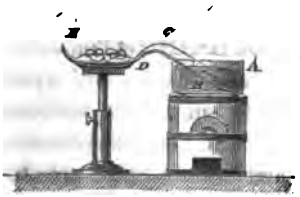


Fig. 92.

On obtient ce corps en chauffant à + 135° par un bain d'huile A (*fig.* 92) un mélange de $1\frac{1}{2}$ de cyanure de mercure et de 3 d'iode que l'on introduit dans la partie B,C du tube B,C,D avant de fermer en B. Cette portion du tube est chauffée, et les vapeurs se rendent en D,E, que l'on recouvre d'une éponge mouillée pour condenser les vapeurs autant que possible ; par la partie effilée, ce qui n'est pas solidifié peut se dégager : quand l'opération est terminée, on achève d'étirer à la lampe d'émailleur la partie C,D, et l'on ferme de même en E.

On peut remplacer le cyanure de mercure par un autre cyanure ou même ferrocyanure métallique, pourvu qu'il soit desséché.

Digitized by Google

COMBINAISON DU CYANOGÈNE ET DU SOUFRE. SULFOCYANOGÈNE.

Le composé désigné par cette dénomination n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté, si ce n'est, à ce qu'il paraît, dans ce dernier temps par M. Liebig; il se comporte comme les radicaux haloïdes, tels que le fluor, le chlore, etc.; il est donc dans le même cas que le premier de ces corps, dont on ne connaît d'une manière certaine que les combinaisons. Cette circonstance a empêché jusqu'ici d'établir rigoureusement sa constitution. Selon quelques chimistes, elle doit être représentée par la formule CyS; selon d'autres, par CyS^2.

Voici les raisons sur lesquelles se fondent les premiers : L'acide cyanique, en se combinant avec un oxyde métallique, donne un cyanate représenté par MO,CyO. Lorsque le sulfocyanogène est combiné avec un métal, le produit contient 1 équivalent de métal, 1 de cyanogène et 2 de soufre, de même qu'un cyanate contient 1 de métal, 1 de cyanogène et 2 d'oxygène. Il est donc au moins probable que ces combinaisons sont analogues, et que l'on peut représenter les sulfocyanures par la formule MS,CyS.

La seconde opinion est fondée sur ce qu'en traitant un sulfocyanure par l'acide chlorhydrique, on obtient un acide que l'on a nommé *sulfocyanhydrique*, que l'on représente par la formule H,CyS^2; d'où, si l'on tire cette conséquence : le sulfocyanogène est CyS^2.

Plusieurs raisons tendent cependant à rendre cette dernière opinion moins probable. En effet, en décomposant les sulfocarbonates convenablement, on obtient une combinaison HS,CS^2; et l'on arrive à des combinaisons analogues avec les métaux, c'est-à-dire ayant pour formule MS,CS^2, en raisonnant sur le sulfure de carbone comme on le fait pour le sulfocyanogène. Si l'on ne connaissait pas ce corps sans combinaison, on arriverait à cette conclusion, que le sulfure de carbone a pour formule, non pas CS^2, mais bien CS^3.

Berzélius repousse cette analogie entre les sulfocyanures et les sulfosels, par les deux autres raisons suivantes : 1° Ils ne dégagent pas d'acide sulfhydrique, comme les sulfosels, quand on les traite par un acide.

A cette première raison on peut objecter que jusqu'ici le sulfocyanogène n'a pu être séparé d'une combinaison sans lui en faire contracter une autre, et l'acide sulfhydrique qui se produit cependant se combine immédiatement avec le sulfocyanogène pour

Digitized by Google

produire l'acide sulfocyanhydrique, et cela de la manière suivante :

$$MS,CyS + SO^3,HO = HS,CyS + MO,SO^3.$$

2° Les sulfocyanures de plomb, de cuivre, d'argent, sont décomposés par l'acide sulfhydrique, avec précipitation de sulfures de ces métaux ; donc, dit Berzélius, ces métaux n'étaient pas combinés avec le soufre dans le sulfocyanure, mais bien avec la combinaison CyS^2 : on doit donc les représenter par M,CyS^2, et non par MS,CyS.

On peut faire à cette seconde raison deux objections. D'abord, lorsqu'on traite du sulfocyanure par l'acide sulfhydrique, il se forme immédiatement l'acide sulfocyanhydrique : donc l'acide sulfhydrique a pu se substituer au sulfure métallique qui, devenu libre et étant insoluble, se dépose de la même manière qu'une base insoluble est séparée par une base soluble. On a donc :

$$MS,CyS + HS = MS + HS,CyS.$$

Secondement, on pourrait appliquer le même raisonnement aux oxysels qui sont décomposés par l'eau, et dire : puisqu'en ajoutant de l'oxyde d'hydrogène au nitrate de bismuth, il se dépose de l oxyde de bismuth, c'est que l'équivalent d'oxygène que l'on suppose combiné avec le métal l'était réellement avec l'acide, puisque l'oxyde se forme par l'addition de l'eau, et sa réaction doit s'écrire ainsi : Bi^2, $3\,NO^6 + 3HO = 3\,NO^5\,HO + Bi^2O^3$, et non pas :

$$Bi^2O^3, 3\,NO^5 + 3HO = 3NO^5, HO + Bi,^2O^3.$$

Nous allons citer un exemple tiré des corps organiques, qui répond encore mieux à cette seconde raison de Berzélius.

Parmi les corps organiques, on connaît deux essences sulfurées : l'essence de moutarde, $C^8H^5NS^2$, et celle d'ail, C^6H^5S. Si l'on retranche la formule de cette dernière, que l'on peut en effet en retirer en la remplaçant par un sulfure métallique, il reste C^2NS, c'est-à-dire CyS, ou un sulfure de cyanogène. Or, dans l'essence d'ail, l'équivalent de soufre peut être remplacé par 1 d'oxygène ou de chlore; on doit donc la considérer comme le sulfure d'un composé C^6H^5 que l'on a nommé *allyl :* ce corps remplace, dans cette combinaison, soit l'acide sulfhydrique, soit un sulfure métallique; les sulfocyanures peuvent donc être désignés par la formule MS,CyS plutôt que par $MCyS^2$, et par suite le sulfocyanogène doit être CyS et non CyS^2, et les sulfocyanures peuvent être considérés comme constitués de la même manière que les sulfosels. On peut le nommer acide *sulfocyanique*, aussi bien que le sulfure de carbone acide *sulfocarbonique*. Berzélius le nomme *rhodan*, de la propriété que

Digitized by Google

possède ce corps de produire dans les sels de sesquioxyde de fer une couleur rouge de sang.

Lorsqu'on veut isoler ce corps, il se décompose, et produit un autre composé du même genre qui a été nommé *xanthan*.

On n'a pu parvenir, ainsi que nous venons de le dire, à isoler ce corps; la seule méthode qui pût donner ce résultat, en considérant les sulfocyanures comme des sulfosels, eût été de traiter le sulfocyanure par un sulfacide énergique, comme les sulfures d'arsenic ou d'antimoine.

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE OU RHODANHYDRIQUE, $HCyS^2$ ou $\dot{H}S;CyS$ = 59 ou 737,5.

Cet acide a été découvert par M. Rink. On peut l'obtenir anhydre : il est alors solide et cristalisé. Sous cette forme il a été découvert par M. Wöhler ; ces cristaux se détruisent spontanément en peu de temps : il se dégage de l'acide cyanhydrique, et il reste une poudre jaune qui est de l'acide hydroxanthique ou persulfocyanhydrique.

L'acide hydraté est un liquide incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur acide et piquante à la fois. Au maximum de concentration sa densité est 1,22 ; il bout à + 103°, et se solidifie à — 10°. Le chlore et l'acide sulfurique concentré le décomposent : le premier de ces agents donne naissance à un corps jaune-rougeâtre ; l'acide sulfurique dégage de l'acide sulfureux.

L'air seul suffit pour décomposer l'acide sulfocyanhydrique aqueux ; il s'y produit à la longue de l'acide hydroxanthique qui se dépose ; l'iode s'y dissout sans qu'il y ait aucune réaction : la liqueur est rouge foncé.

Le caractère spécial de l'acide sulfocyanhydrique et des sulfocyanures solubles est de colorer les sels de sesquioxyde de fer en rouge. Cette coloration est tellement intense que l'on peut rendre sensible par ce réactif la présence de traces impondérables de fer.

Cette combinaison est très-vénéneuse, beaucoup moins cependant que l'acide cyanhydrique.

L'acide sulfocyanhydrique est composé en partie de :

Cyanogène.	44,102	Carbone.	20,245
		Nitrogène..	23,857
Soufre.	54,216		
Hydrogène.	1,682		
	100,000		

Digitized by Google

Pendant la distillation de la houille pour produire le gaz d'éclairage, il se forme toujours de l'acide sulfocyanhydrique en même temps que de l'acide cyanhydrique; tous deux s'y combinent avec une partie de l'ammoniaque résultant de cette opération.

On prépare l'acide sulfocyanhydrique aqueux en traitant le sulfocyanure de potassium humecté par l'acide phosphorique dans une cornue de verre, ou bien en traitant le sulfocyanure d'argent ou de plomb en suspension dans l'eau par le gaz acide sulfhydrique, enfin par le sulfocyanure de barium en dissolution par une quantité d'acide sulfurique exactement suffisante pour précipiter toute la baryte.

L'acide anhydre s'obtient en traitant le sulfocyanure de mercure par un courant de gaz chlorhydrique ou sulfhydrique.

M. Liebig, en traitant le sulfocyanure de potassium par le chlore, a obtenu un dépôt d'un beau jaune, inodore, insipide; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique; si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution, il se sépare. Les alcalis le dissolvent; il se forme de l'eau, et le métal alcalin se substitue à l'hydrogène. Il avait supposé que ce corps était le sulfocyanogène. MM. Parnell et Wœlckel, qui ont repris ce travail, ont trouvé sa composition très-différente de celle qu'on lui avait supposée; ils y ont trouvé, en poids :

Carbone.	19,446
Nitrogène.	23,268
Soufre.	52,879
Oxygène.	3,286
Hydrogène.	0,821;

ce qui correspond à $C^8 N^4 S^8 H^2 O$, que l'on peut écrire : $C^8 N^4 S^6 O, 2HS$, et que ces chimistes ont nommé *cyanoxysulfide*.

MM. Laurent et Gerhardt, d'après leurs analyses, ont cru devoir le formuler ainsi :

$$C^6 N^3 HS^6 = 3(CyS^2)H.$$

Ils n'y ont pas trouvé d'oxygène.

Si cette combinaison doit réellement être ainsi représentée, elle appuie l'opinion d'après laquelle on donne au sulfocyanogène la formule CyS^2. Ce corps correspondrait à 3 équivalents d'acide cyanique, ou $3(CyS^2)$, ou par $Cy^3 S^6$ à l'acide cyanurique, d'après le mode de condensation de ces isomères ; alors le cyanogène pourait, comme l'hydrogène, former deux combinaisons avec le soufre : dans

Digitized by Google

ce cas, le produit CyS^2 devrait avoir des propriétés analogues à celles de HO^2 et HS^2.

Les transformations du cyanogène sont si nombreuses qu'il est probable que les corps analysés par MM. Parnell et Wœlckel, d'une part, et MM. Laurent et Gerhardt, de l'autre, ne doivent pas être les mêmes.

Ce corps, libre ou combiné, sec ou dissous, se décompose facilement par sa chaleur. S'il est libre et sans eau, à $+200°$, il produit du soufre, du sulfure de carbone et une nouvelle combinaison dont la formule est C^6N^4, que l'on nomme *mellon*, et qui se comporte comme un radical du même genre que le cyanogène. Si l'on traite ce nouveau corps par l'eau bouillante, il se décompose encore en acide cyanhydrique qui le dissout, et en un nouveau corps jaune pulvérulent qui, d'après M. Jamicson, a pour formule $C^4N^2S^4H^2O$. On voit bien, par la réaction indiquée et la comparaison des deux formules, qu'il manque 2 équivalents de cyanogène, qui ont dû produire 2 équivalents d'acide cyanhydrique; mais que deviennent les 4 équivalents de soufre, qui n'ont trouvé que 2 équivalents d'oxygène laissés en liberté par la formation de l'acide cyanhydrique ?

Enfin la combinaison de ce corps avec le sulfure de potassium en dissolution est décomposée, par l'ébullition, en divers produits, entre autres en un corps jaune, acide, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, et auquel M. Parnell, qui l'a produit, a donné le nom d'acide *thiocyanhydrique*, sans indiquer sa composition.

Nous reviendrons nécessairement sur la suite de ces combinaisons en traitant des sels ammoniacaux et de la décomposition des corps organiques nitrogénés, qui sont la source des produits cyaniques.

BORE, Bo = 10,9 ou 136,15.

Le bore a été découvert en même temps par H. Davy, en Angleterre, et en France par MM. Gay-Lussac et Thénard. Il n'existe jamais à l'état deliberté dans la nature; mais on le rencontre à l'état d'acide borique libre ou combiné.

Le bore est un corps solide, pulvérulent. Dans l'état où on l'obtient ordinairement, il est brun, un peu verdâtre; il s'attache aux doigts, qu'il tache; il est insipide et inodore; aux plus hautes températures des forges, il n'est ni volatil ni fusible; mais M. Despretz l'a obtenu fondu, en le soumettant à l'action d'une pile de Bunzen

Digitized by Google

de 600 éléments, et dans une atmosphère de nitrogène, pour éviter sa combustion : il s'est alors présenté sous la forme d'un globule noir, brillant, d'une grande dureté ; il n'a pas paru se volatiliser. Sa densité est environ 2; on ne la connaît pas exactement; il n'est pas conducteur de l'électricité.

Le bore ne décompose l'eau ni à froid, ni à la température de l'ébullition : il est un peu soluble dans l'eau pure ou alcaline, qui se colore en jaune. On empêche la dissolution de s'opérer par l'addition d'une petite quantité de chlorhydrate et d'ammoniaque dans l'eau; et si l'on ajoute un peu de ce sel dans la dissolution, quand elle s'est opérée, elle ne tarde pas à se troubler, et le bore se dépose au bout de quelque temps. Quand on évapore la dissolution de bore jusqu'à siccité, le bore reste sous forme d'une croûte translucide, vert-jaunâtre, qui semble être un hydrate, car, en la desséchant complétement, elle devient opaque et se réduit en poudre d'un brun verdâtre.

Le bore perd sa solubilité dans l'eau quand on le chauffe dans le vide, ou dans un gaz qui soit sans action sur lui; ce qui semble indiquer un changement isomérique. Il n'est dans aucun cas soluble dans l'alcool, l'éther ni les huiles volatiles.

Le bore a une grande affinité pour l'oxygène; il s'enflamme lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, à une température d'environ 300°. Il projette des étincelles comme le charbon en poudre; la lumière qu'il produit est rougeâtre et très-vive. Si l'on opère la combustion dans l'oxygène, elle est beaucoup plus vive, et la flamme est verdâtre. La température qui résulte de sa combustion est considérable; l'acide borique produit entre en fusion et recouvre le reste du bore, dont il empêche la combustion de continuer : on traite alors par l'eau bouillante, qui dissout l'acide borique; et l'on peut ainsi achever la combustion, ce qui donne un moyen de déterminer directement la composition de l'acide borique.

Le bore soluble s'enflamme dans le chlore à la température ordinaire, et répand alors une vive lumière; mais, quand il a été chauffé dans le vide ou dans des gaz sans action, cette réaction ne se produit plus. Il brûle aussi dans la vapeur de soufre quand on le chauffe au rouge-blanc.

Les acides sont sans action sur le bore, excepté l'acide nitrique et l'eau régale. Les alcalis en dissolution sont aussi sans action, mais, à chaud, les hydrates alcalins et leurs carbonates réagissent. Avec les hydrates l'eau est décomposée, il se dégage de l'hydrogène; avec les carbonates, l'acide carbonique est décomposé en carbone

Digitized by Google

qui se dépose et en oxygène qui, de même que celui de l'eau dans le premier cas, produit de l'acide borique, et de là un borate.

Le bore s'obtient en traitant par le potassium ou le sodium l'acide borique vitrifié et mis en poudre. L'acide borique doit être fondu au moment de l'opération et pulvérisé rapidement, parce qu'il attire facilement l'humidité de l'air; on l'introduit dans un tube de verre fermé par un bout et luté avec un mélange d'argile et de sable, ou mieux dans un tube de cuivre ou de fer, et l'on y ajoute le métal. On chauffe modérément, et vers 150° la réaction a lieu. Le potassium ou le sodium s'empare de l'oxygène d'une partie de l'acide borique, dont le bore devient libre; l'oxyde métallique produit se combine avec le reste de l'acide borique.

$$4\,BoO^3 + 3\,K \text{ ou } 3\,Na = 3\,(KO \text{ ou } NaO\,,\,BoO^3) + B.$$

Lorsque la réaction, qui se fait avec production de chaleur et de lumière, est terminée, on laisse refroidir, et l'on traite la masse par l'eau froide, qui enlève le borate et l'acide borique qui peut être en excès, et laisse le bore; on lave avec de l'eau chargée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'alcool, et l'on sèche.

Berzélius employait plus avantageusement le fluoborure de potassium, qui, parfaitement désséché, est ensuite traité de la même manière que l'acide borique. Le mélange peut être dans les proportions suivantes: 31,3 de sel sec, et 29,4 de potassium; mais, comme un léger excès de potassium ne peut nuire, on emploie parties égales. On fait fondre le métal dans le tube, on ajoute le sel, et l'on agite avec une tige de fer bien décapée pour obtenir un mélange parfait, puis on chauffe au rouge naissant : la réaction s'opère sans explosion, et, quand le tube est refroidi, on traite par l'eau pour dissoudre le fluorure de potassium formé et séparer le bore, avec les mêmes précautions pour n'en pas dissoudre.

Le bore est sans usages.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'HYDROGÈNE.

On ne connaît pas de combinaison de ce genre bien déterminée; cependant, lorsqu'on a employé un excès de potassium pour obtenir le bore, et qu'on traite le mélange par l'eau pour dissoudre le borate formé, le potassium excédant décompose l'eau, et fait dégager de l'hydrogène qui contient des traces de bore faciles à reconnaître; si l'on traite du borure de fer par l'acide chlorhydrique, il se produit, selon M. Léopold Gmélin, un gaz qui a l'odeur de

Digitized by Google

l'assa-fœtida, et qui, mêlé avec du chlore sur l'eau, produit un trouble dû à de l'acide borique, mais en quantité très-petite qui n'a pas été déterminée. Il est probable, d'après cela, que, si cette combinaison existe, comme ces résultats semblent l'indiquer, le gaz obtenu dans les deux cas n'était qu'un mélange de beaucoup d'hydrogène avec une très-faible quantité d'hydrogène boré.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'OXYGÈNE, BoO^3 — 34,9 ou 436,15.

On ne connaît que cette combinaison du bore avec l'oxygène. L'acide borique se trouve, dans la nature, libre et combiné : l'acide libre se rencontre dans le voisinage des volcans ou dans les terrains volcaniques récents ; dans l'île Vulcano, il est en petites masses cristallines nacrées, toujours mêlées avec un peu de soufre, et à Sasso, en Toscane, dans des marais et des fossés nommés *lagoni*. On le trouve aussi combiné à la soude dans quelques lacs du Thibet : cette combinaison, qui est du borax impur, est connue sous le nom de *tinkal;* on le trouve aussi combiné avec la magnésie, aux environs de Magdebourg, en cristaux transparents ou opaques parfaitement déterminés; enfin combiné avec la chaux et la magnésie, dans l'Amérique du Sud, dans le voisinage du banc de nitrate de soude, et en masses considérables, qui un jour seront la source la plus abondante de cet acide.

L'acide borique a été découvert par Homberg en distillant du borax avec du sulfate de fer; il est sous forme de cristaux lamelleux, ou plutôt d'écailles brillantes, douces au toucher, sans odeur, et n'ayant qu'une saveur âcre très-faible. Il rougit faiblement la teinture de tournesol, qui ne prend que la teinte vineuse caractéristique des acides faibles; cependant une dissolution saturée bouillante de cet acide lui donne la couleur pelure d'oignon, selon M. Malagutti; l'acide qui a donné ce résultat était-il parfaitement privé des acides sulfurique ou chlorhydrique qui avaient servi à l'obtenir? Cela semble un peu douteux, car il agit sur la teinture de curcuma et d'hématine comme les alcalis. Sa densité est 1,48, lorsqu'il est cristallisé.

Cet acide est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. 100 parties d'eau en dissolvent 3 à $+10°$, 4 à $+20°$, 33 à $+100°$. Lorsqu'on distille une dissolution de cet acide, la vapeur d'eau en entraîne toujours une certaine quantité; ce phénomène n'était pas connu il y a un certain nombre d'années, et avait empêché de découvrir sa présence dans quelques minéraux qui n'en contien-

Digitized by Google

nent que de très-faibles proportions : si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur de l'acide borique chauffé au rouge, l'acide est entraîné. C'est à ce phénomène qu'est due la présence de cet acide dans les vapeurs qui s'échappent de l'intérieur du sol et se déposent dans les *lagoni*. L'acide borique est un peu soluble dans l'alcool, dont il colore la flamme en vert, comme les sels de cuivre ; il faut donc vérifier, quand on fait cet essai, s'il n'y a pas de sel de ce métal.

L'acide borique se combine avec l'eau en deux proportions. Lorsqu'il est cristallisé, il contient 3 équivalents d'eau ; il est alors représenté par la formule BO^3, 3 HO : si, dans cet état, on le chauffe dans une cornue, il fond dans son eau de cristallisation, qui s'évapore en entraînant un peu d'acide borique, lequel se condense dans le col. Il reste enfin, à + 160°, dans la cornue une matière vitreuse qui ne retient que $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau ou 1 équivalent pour 2 d'acide, $2\ BoO^3 + HO$, et qui, selon MM. Ebelmen et Bouquet, correspond au borax anhydre, NaO, $2BoO^3$: cette constitution laisse en doute si l'on doit représenter l'équivalent de cet acide par BoO^3 ou par Bo^2O^6.

En chauffant l'acide borique à la température rouge, il perd toute son eau de combinaison ; il fond de la fusion ignée, et en se refroidissant ne se solidifie pas tout d'un coup ; il passe par tous les degrés de demi-fluidité, comme tous les corps vitrifiés ; on peut le tirer en fil, comme le verre ordinaire ; lorsqu'il est fondu, si on le coule, il forme une plaque vitreuse incolore transparente, très-dure mais cassante ; elle éclate par le refroidissement brusque. M. Dumas a remarqué que, si cet effet se produisait dans l'obscurité, il y avait dégagement de lumière à la production de chaque fissure. Dans cet état il est anhydre, et ne se volatilise que lentement au rouge-blanc. La densité de l'acide borique fondu est 1,83.

L'acide borique vitrifié a la propriété de dissoudre par la fusion la plupart des oxydes métalliques, et détermine la fusion de l'acide silicique et des silicates, qui sans lui ne s'opérerait pas, ou seulement à une température excessivement élevée : cette propriété le fait employer comme fondant, surtout pour faciliter les soudures, et dans les laboratoires, pour quelques essais par la voie sèche.

L'hydrogène est sans action sur l'acide borique. Le chlore et le carbone seuls n'agissent pas non plus ; mais, si l'on fait un mélange de carbone et d'acide borique, et qu'on le chauffe au rouge dans un tube de porcelaine, si l'on y fait alors passer un courant

Digitized by Google

de gaz chlore, l'acide est décomposé; dans ce cas, les deux affinités réunies du carbone pour l'oxygène, et du chlore pour le bore, déterminent la décomposition. On a recours à cette double affinité pour la préparation de quelques chlorures anhydres, principalement pour celui d'aluminium, dans le but d'obtenir ce métal.

L'acide borique anhydre est composé de :

Bore	31,22
Oxygène	68,78
	100,00

L'acide cristallisé, de :

Acide anhydre	56,38
Eau	43,62
	100,00

Desséché à + 100° :

Acide anhydre	72,1
Eau	27,9
	100,0

On obtient l'acide borique pur en dissolvant 4 parties de borate de soude (borax du commerce) dans 10 parties d'eau bouillante; la dissolution est ensuite traitée par l'acide sulfurique, ou mieux l'acide chlorhydrique; il faut environ 2 $\frac{1}{2}$ parties de ce dernier acide. On ajoute l'acide jusqu'à ce que la liqueur donne à la teinture de tournesol la couleur rouge pelure d'ognon, et l'on filtre bouillant : par le refroidissement l'acide seul cristallise; on le jette alors sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à 0°, pour enlever les sels. Quelque prolongés que soient les lavages, on ne peut enlever complétement l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique : il faut, pour les chasser, le fondre dans un creuset de platine; on le dissout ensuite dans 4 $\frac{1}{4}$ fois son poids d'eau bouillante. Par le refroidissement il cristallise sous la forme de prismes, et non d'écailles.

Dans les arts, on le retire d'abord brut et fort impur des *lagoni* de Cherchiajo, de Monte-Cerbali et de Castel-Nuovo, en Toscane, dans lesquels Hoëfer et Mascagni le découvrirent en 1776.

L'extraction en est faite de la manière la plus ingénieuse, en utilisant la chaleur des fumaroles, qui agissent comme de petits

Digitized by Google

cratères, et dégagent de la vapeur d'eau et des gaz dont l'analyse a donné à M. Payen la composition suivante :

Acide carbonique.	57,30
Nitrogène.	34,80
Oxygène.	6,57
Acide sulfhydrique.	1,33
	100,00

M. Dumas donne l'explication suivante, assez probable, de l'existence de l'acide sulfhydrique dans ces gaz : en supposant que dans l'intérieur du sol il peut exister des masses de sulfure de bore, qui se trouvent de temps en temps en contact avec l'eau, ce corps se décompose, abandonnant son hydrogène au soufre et son oxygène au bore ; en effet :

$$Bo\,S^3 + 3\,HO = BoO^3 + 3\,HS.$$

Cet acide sulfhydrique, se décomposant ensuite sous l'influence de l'air et de l'eau, abandonne le soufre, qui se dépose en cristaux sur les parois des fentes donnant passage aux vapeurs.

Les vapeurs qui s'échappent délayent le terrain en s'y condensant : elles forment ainsi des espèces de mares que l'on dispose artificiellement en cuve dans lesquelles l'eau s'accumule et retient l'acide borique entraîné par les vapeurs qui partent du fond. Ces eaux ne tardent pas à être assez concentrées pour pouvoir cristalliser par leur refroidissement ; cependant on évapore ordinairement ces dissolutions méthodiquement de la manière suivante : Sur la pente des collines où ces fissures, que l'on nomme *suffioni*, produisent ces mares de vase, on creuse des bassins que l'on garnit de maçonnerie glaisée (*fig.* 93); du fond de ces bassins s'échappent les jets

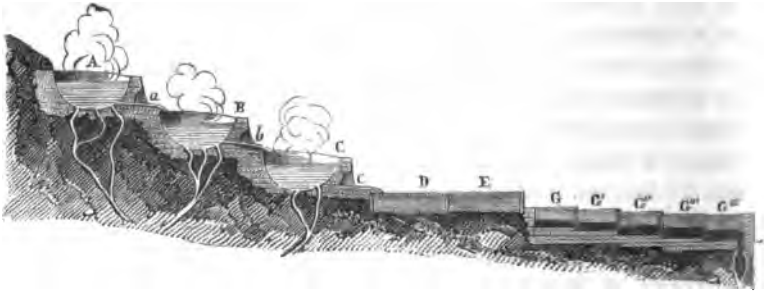


Fig 93.

de vapeurs qui, en se condensant, finissent par les remplir d'un liquide qui retient l'acide borique ; ces bassins A, B, C, placés par

Digitized by Google

étage, déversent dans celui qui est immédiatement au-dessous le liquide qui s'y est rassemblé pendant 24 heures en se concentrant de plus en plus : pour cela, un peu au-dessus du fond de chacun de ces bassins, on a disposé des tuyaux *a*, *b*, *c*, que l'on débouche successivement en commençant par le plus inférieur, qui laisse couler le liquide qu'il contient dans des bassins D, E, où les matières terreuses se déposent; on les y laisse à cet effet pendant 24 heures aussi.

Après ce temps on fait passer les liqueurs éclaircies dans un système de chaudière en plomb G, G′, G″, etc., placées par gradins et chauffées par les vapeurs qui s'échappent des *suffioni* et qui remplacent le combustible dans toute la suite de cette fabrication. Ces vapeurs passent dans des canaux qui les font circuler sous les chaudières, dont elles élèvent assez la température pour évaporer l'eau; le séjour dans chaque chaudière est de 24 heures, et les liqueurs passent ainsi successivement de la plus élevée dans la plus basse, d'où on la fait couler dans des cristallisoirs.

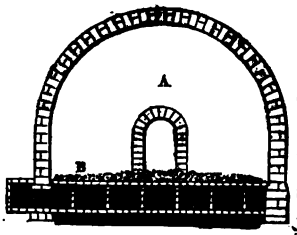


Fig. 94.

L'acide cristallisé est placé dans des corbeilles pour le laisser égoutter, puis sur le sol B d'une étuve A (*fig.* 94); au-dessous du sol, on fait circuler par des canaux *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, les vapeurs d'autres *suffioni*, dont la chaleur suffit pour le sécher. L'eau-mère est replacée dans la première chaudière de concentration.

L'acide borique provenant de cette fabrication est toujours impur, M. Witstein lui a trouvé la composition suivante :

Acide borique.	76,494
Sulfate de fer.	0,365
Sulfate de manganèse.	traces
Sulfate d'alumine.	0,320
Sulfate de chaux.	1,018
Sulfate de magnésie.	2,632
Sulfate d'ammoniaque.	8,508
Sulfate de soude.	0,917
Sulfate de potasse.	0,369
Chlorhydrate d'ammoniaque. . .	0,298
A reporter.	90,921

Digitized by Google

Report.	90,924
Acide sulfurique.	1,322
Acide silicique.	1,200
Eau de cristallisation.	6,557
Substances organiques.	traces
	100,000

Cette composition n'est pas constante, car M. Payen a trouvé dans un échantillon 74 d'acide borique, et dans un autre 84. Enfin quelquefois la quantité de sulfate de chaux y est si considérable que l'acide fondu est opaque, et maintenant qu'une compagnie s'en est assuré le monopole, elle le livre beaucoup moins pur, tout en le vendant infiniment plus cher.

Il serait facile d'exploiter celui qui a été découvert dans le cratère de l'île Vulcano, qui est beaucoup plus pur que celui des *lagoni*, et constitue une couche de plus de 2 centimètres d'épaisseur; il n'aurait besoin d'aucun traitement pour être livré au commerce, car il ne contient, pour ainsi dire, en corps étranger que du soufre en quantité peu considérable, et un peu d'acide sulfurique.

L'exploitation des *lagoni* de la Toscane fournit environ 1 million de kilogrammes d'acide borique au commerce; on en retire encore du borax provenant des lacs du Thibet ou Tinkal. Ce produit est toujours souillé de substances organiques huileuses, dont la séparation nécessaire a été longtemps un secret qui en assurait le monopole à la Hollande; cet ancien procédé a été remplacé par la calcination, qui détruit ces matières; on redissout ensuite le sel pour le décomposer par l'acide chlorhydrique.

L'acide borique est employé dans les arts pour la préparation des émaux; il entre aussi dans la composition de la couverte des poteries, de la porcelaine, dans celle du strass; depuis quelques années on fabrique un cristal particulier qui est un boro-silicate de potasse et de zinc plus incolore que toutes les autres espèces de cristaux. Si le prix de cet acide était moins élevé, il est probable que son usage, pour ce genre de verrerie, prendrait beaucoup plus d'extension. Son emploi le plus important, jusqu'ici, est la fabrication du borax ou borate de soude. Il sert aussi quelquefois en teinture, à la place de la crème de tartre.

L'acide borique est rarement employé en médecine, et c'est principalement pour les aphthes; on en dissout de 4 à 8 grammes dans 100 parties d'eau miellée : on le nomme en médecine sel de Hom-

Digitized by Google

berg. On l'emploie aussi en combinaison avec la crème de tartre. Nous en parlerons à l'histoire de ce sel.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE NITROGÈNE NITRURE DE BORE, BoN = 24,9 OU 311,15.

Ce corps peu important a été decouvert par M. Balmain; il est solide, pulvérulent, blanc, insipide, inodore, doux au toucher, insoluble, infusible et non volatil. Chauffé à la flamme oxydante du chalumeau, il donne une flamme brillante verdâtre. La vapeur d'eau le décompose à chaud, avec formation d'acide borique et d'ammoniaque :

$$BoN + 3\,HO = BoO^3 + NH^3.$$

Chauffé avec les oxydes métalliques, il les réduit en produisant de l'acide borique et de l'acide hyponitrique. Le chlore, les acides et les alcalis en dissolution sont sans action sur lui; cependant l'acide sulfurique concentré le transforme lentement, à chaud, en acide borique et en ammoniaque par l'intermédiaire de l'eau, qui se comporte comme sous l'influence de la chaleur.

Lorsqu'on chauffe au rouge un mélange de nitrure de bore et de potasse ou de soude hydratées ou de carbonate de ces bases, il se produit avec les premiers de l'ammoniaque et un borate; c'est l'eau qui par sa décomposition donne lieu à la réaction. Avec les carbonates, l'acide carbonique est décomposé en produisant de l'acide borique et de l'acide cyanique qui se combinent à la potasse.

$$BoN + 2\,(KO,CO^2) = KO,\,BoO^3 + KO,C^2NO.$$

La composition trouvée par l'analyse diffère un peu de celle indiquée par le calcul de la formule.

	Trouvée.	Calculée.
Bore.	42,617	43,757
Nitrogène. . .	51,124	56,243
	93,741	100,000
Perte.	6,259	
	100,000	

On prépare le nitrure de bore en chauffant au rouge un mélange de 1 de borate de soude calciné et de 2 de chlorhydrate d'ammoniaque, dans un creuset de platine, pour éviter la présence du fer qui pourrait se trouver dans un creuset de terre. La masse pulvérisée et traitée par l'eau d'abord, puis par l'eau acidulée avec l'a-

Digitized by Google

cide chlorhydrique, laisse le nitrure de bore en poudre blanche. Ce corps est sans usages.

CHLORURE DE BORE, $BoCl^3$ = 107,5 ou 1465,75.

Le chlorure de bore est un gaz incolore, fumant à l'air; sa densité est 4,035; il est soluble dans l'eau, mais elle le décompose en produisant de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique : $BoCl^3 + 3\,HO = BoO^3 + 3HCl$. Il est aussi soluble dans l'alcool, qui prend une odeur éthérée; mêlé avec du gaz ammoniac, il en absorbe $1\frac{1}{2}$ fois son volume, et produit une vapeur qui se condense en un sel volatil par la chaleur; il est composé de :

Bore.	9,29
Chlore. . . .	90,71
	100,00

On prépare le chlorure de bore en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur du bore qui n'a pas été chauffé dans le vide : la combinaison s'opère avec incandescence; le gaz est toujours accompagné d'un excès de chlore que le mercure, sur lequel on le reçoit, absorbe.

On peut aussi l'obtenir en faisant passer le chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon, à une température élevée; on produit en même temps de l'oxyde de carbone : aussi, comme on ne peut facilement séparer ces deux gaz, vaut-il mieux agir directement sur le bore.

BROMURE DE BORE, $BoBr^3$ = 245,8 ou 3136,15.

Ce composé a la plus grande analogie avec le chlorure : sa préparation se fait de la même manière; il est aussi décomposé de même par l'eau. Il est composé de :

Bore.	4,44
Brome.	95,56

FLUORURE DE BORE, $BoFl^3$ = 64,9 ou 841,44.

Le fluorure de bore, découvert par MM. Gay-Lassac et Thénard en 1810, est un gaz très-remarquable, incolore, d'une odeur suffo-

Digitized by Google

cante, qui n'altère pas le verre; il réagit comme un acide énergique; sa densité est 2,3124. Il n'est décomposé ni par la chaleur rouge, ni par l'étincelle électrique.

Ce gaz répand dans l'air des vapeurs extrêmement épaisses et pesantes; c'est de tous les gaz le plus soluble dans l'eau, au moins pour les gaz acides : elle en dissout 700 fois son volume. Lorsqu'on a desséché un gaz au moyen de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium, on reconnaît facilement, en le faisant passer dans une éprouvette à moitié remplie de fluorure de bore, que la dessiccation n'est pas absolue, car il y a toujours production de vapeurs; mais, s'il a été desséché par l'acide phosphorique, il n'y a plus de vapeurs apparentes; les gaz ne peuvent donc pas être considérés comme parfaitement privés d'eau par leur passage à travers les corps desséchants les plus actifs en apparence, sauf l'acide phosphorique anhydre; c'est d'après cette expérience que M. Dumas dans la synthèse de l'eau achève la dessiccation de l'hydrogène par ce corps.

Lorsqu'on met des matières organiques en contact avec ce gaz, elles sont plus facilement altérées que par l'acide sulfurique. Le potassium chauffé dans ce gaz brunit à la surface; il se forme ensuite une croûte noire qui finit par se briser, et le potassium brûle alors avec une flamme rouge : il se forme du fluorure de potassium, et le bore est mis en liberté : les métaux non alcalins sont sans action sur ce gaz, même à la chaleur rouge.

L'acide sulfurique en dissout 50 fois son volume, il devient alors visqueux; si l'on y ajoute de l'eau, il se forme de l'acide borique qui se dépose. L'acide nitrique monohydraté le décompose : il y a formation d'acides borique, hyponitrique et fluorhydrique.

Lorsqu'on dissout ce gaz dans l'eau, il y a décomposition partielle et formation d'un nouveau composé dont nous parlerons ci-après. Le fluorure de bore est composé de :

Bore.	16,18
Fluor.	83,82
	100,00

On prépare ordinairement ce gaz en traitant dans un petit ballon de verre, par 12 parties d'acide sulfurique monohydraté, un mélange de 2 parties de fluorure de calcium et de 1 d'acide borique vitrifié, tous deux réduits en poudre fine; la réaction s'opère à une douce chaleur, et l'on recueille nécessairement le gaz sur le mercure :

$$BoO^3 + 3CaFl + 3So^3, HO = 3CaO, SO^3 + 3HO + BoFl^3.$$

Digitized by Google

On voit par cette équation qu'il y a formation d'eau. Comme elle pourrait retenir le gaz, on ne se contente pas de mettre seulement les 3 équivalents d'acide sulfurique nécessaires à la réaction, on en met un grand excès pour absorber cette eau qui ne retient pas le gaz à la température de l'opération, et qui au contraire, dans ces circonstances est retenue par l'acide sulfurique.

On peut aussi préparer ce gaz en chauffant à une température très-élevée un mélange de 2 parties de fluorure de calcium et de 1 d'acide borique vitrifié : il ne faudrait pour opérer la réaction que 14,7 de fluorure de calcium et 18,5 d'acide borique; on met cependant toujours un grand excès de fluorure, qui ne peut gêner, ne fond pas, et rend plus certaine la réussite de l'opération. Dans ce cas, il se forme du borate de chaux, dont on peut ensuite facilement retirer l'acide borique, et du fluorure de bore.

$$3\,CaFl + 4\,BoO^3 = 3\,CaO, BoO^3 + BoFl^3.$$

ACIDE FLUOBORIQUE, $BoO^3, 3HFl = 91,9$ ou $1179,94$.

L'acide fluoborique, découvert par MM. Gay-Lussac et Thénard, est un liquide sirupeux qui est aussi peu coulant que l'acide sulfurique, auquel il ressemble : sa densité est 1,584; il est très-acide, il noircit et détruit les corps organiques. Mis en contact avec l'alcool, il produit de l'éther; lorsqu'on y ajoute de l'eau, il abandonne au bout de quelque temps de l'acide borique qui cristallise; il se forme en même temps un autre corps qui est l'acide hydrofluoborique que nous décrirons ensuite.

L'acide fluoborique, au maximum de concentration, contient toujours 2 équivalents d'eau dont il ne peut pas être séparé. Abstraction faite de l'eau, il contient :

Acide borique.	37,122
Acide fluorhydrique.	62,878
	100,000

On produit cet acide de plusieurs manières. En saturant l'eau de fluorure de bore : cette opération demande des précautions, parce que la solubilité de ce gaz est si grande qu'il serait impossible de le dégager assez rapidement pour éviter l'absorbtion. Le tube abducteur qui amène le gaz doit plonger dans le mercure au-dessus du-

Digitized by Google

quel on met l'eau qui doit le dissoudre (*fig.* 95) : A ballon d'où le gaz le dégage, B tube abducteur qui plonge dans la couche de mercure C placé au fond de l'éprouvette à pied D, qui est en partie remplie d'eau. Le tube B doit être maintenu par la pince d'un support E, parce que le gaz en se dégageant le soulèverait et établirait son contact avec l'eau. Le gaz en se dissolvant élève la température considérablement ; il faut, pour favoriser la saturation, que l'éprouvette soit placée dans un vasse F contenant de la glace, ou au moins de l'eau qui se renouvelle sans cesse.

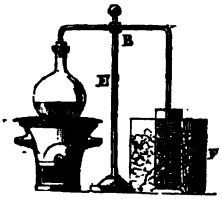


Fig. 95.

On peut aussi préparer ce corps en dissolvant de l'acide borique dans l'acide fluorhydrique dans une capsule de platine que l'on refroidit ; on ajoute l'acide borique successivement par petites portions jusqu'à ce qu'il ne puisse plus s'en dissoudre ; on ajoute alors assez d'acide fluorhydrique pour dissoudre le résidu : on évapore au bain-marie d'abord, puis on fait bouillir, jusqu'à ce qu'on voie paraître d'épaisses vapeurs.

Enfin, si l'on fait fondre un mélange de 10 parties de fluorure de calcium et de 8 $\frac{2}{1}$ de borate de soude, et que l'on traite ensuite cette masse fondue, puis mise en poudre, par 16 $\frac{2}{3}$ parties d'acide sulfurique monohydraté, dans une cornue de verre à laquelle on adapte un récipient, le produit de la distillation est de l'acide fluoborique. Par ce dernier procédé, cet acide est souillé d'un peu de silicium, car la cornue est toujours attaquée pendant l'opération.

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE, $HFl, BoFl^3 = 83,9$ ou $1090,36$.

L'acide hydrofluoborique est un liquide incolore, très-fortement acide, qui n'attaque pas le verre, et se produit lorsqu'on fait passer du fluorure de bore dans de l'eau, sans aller jusqu'à la saturation, mais seulement jusqu'à ce qu'il commence à se former un dépôt blanc : si l'on refroidit alors la liqueur, une certaine quantité d'acide borique cristallise. Dans cette opération 3 équivalents d'eau agissent sur 4 équivalents de fluorure de bore, dont un seul est décomposé, et l'on a :

$$3\,HO + 4\,BoFl^3 = BoO^3 + 3\,(HFl, BoFl^3).$$

On pourrait probablement, selon Berzélius, l'obtenir anhydre en dissolvant le fluorure de bore gazeux dans l'acide fluorhydrique, et

Digitized by Google

en ayant soin de placer ce dernier dans un mélange réfrigérant ; mais on ne le peut par l'évaporation de l'acide hydraté, parce qu'alors l'eau se décompose en donnant de l'acide borique et de l'acide fluorhydrique.

Les oxydes basiques, même les plus faibles, se combinent avec lui ; ils cèdent leur oxygène à l'hydrogène, qui est remplacé par le métal :

$$RO + HFl\ Bo\ Fl^3 = HO + RFl, Bo\ Fl^3.$$

Il est composé de :

Acide fluorhydrique.	22,713
Fluorure de bore.	77,287
	100,000

Toutes ces combinaisons ne sont employées que dans les laboratoires; mais il est nécessaire de les connaître, parce qu'elles offrent des moyens de reconnaître la présence du bore et d'en déterminer les proportions dans les combinaisons qu'il forme.

SULFURE DE BORE, $Bo\ S^3 = 58.9$ ou 736,15.

Le sulfure de bore a été découvert par Berzélius : c'est un corps solide, blanc, qui cristallise en aiguilles soyeuses sans transparence; il répand une odeur qui a quelque analogie avec celles du sulfure de carbone et du chlorure de cyanogène gazeux : quelquefois il est gris.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il y a décomposition rapide; il se forme une grande quantité d'acide sulfhydrique qui se dégage violemment. C'est d'après cette réaction énergique que M. Dumas a pensé que les *suffioni* qui donnent l'acide borique devaient leur origine à ce même phénomène, que l'équation suivante explique :

$$BoS^3 + 3\ HO = BoO^3 + 3\ HS.$$

Dans cette décomposition les résultats généraux varient selon l'état dans lequel on prend le sulfure de bore. Quand ce corps a été maintenu au rouge jusqu'à ce que tout le soufre gazeux se soit condensé dans les parties froides de l'appareil, il se produit un liquide clair qui contient l'acide borique ; si, au contraire, on fait intervenir l'eau sur le sulfure de bore qui a été retiré dès que ce corps a cessé de brûler dans la vapeur de soufre, en même temps que l'acide sulfhydrique se dégage, il se dépose du soufre.

Digitized by Google

Berzélius pensait, d'après cette différence d'action, que le bore pouvait se combiner avec le soufre en diverses proportions. Il l'a obtenu en faisant passer du soufre en vapeur sur le bore chauffé au rouge blanc.

M. Fremy a donné un procédé qui permet de l'obtenir plus facilement : on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon, L'appareil est composé d'un petit ballon A (*fig.* 96), placé sur un très-petit fourneau B, le sulfure de carbone contenu dans le ballon ne devant être chauffé que très-légèrement ; un tube abducteur, partant de ce ballon, conduit la vapeur de sulfure de carbone dans le tube de porcelaine C D, qui contient le mélange d'acide borique et de charbon; il est placé dans un fourneau à réverbère qui permet de le chauffer au rouge. On adapte en D une allonge E dont la courbure traverse le bouchon du récipient F, au fond duquel on met de l'eau, et dont le bouchon est traversé, un tube effilé, G, par lequel les vapeurs non condensées peuvent se dégager : le récipient doit être entouré de glace, pour condenser plus facilement les vapeurs de sulfure de carbone.

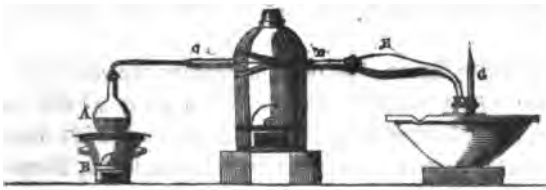


fig. 96.

Pendant l'opération les vapeurs de sulfure de carbone entraînent le sulfure de bore qui cristallise en se condensant. Il est composé de :

Bore.	18,50
Soufre.	81,50

On a jusqu'ici vainement tenté de combiner le bore au phosphore.

SILICIUM, Si = 21,4 ou 266,74.

Le silicium ne se trouve dans la nature qu'à l'état de combinaison : c'est le plus abondant de tous les corps solides qui forme la croûte solide du globe ; toutes les roches primitives en contiennent une quantité considérable. Il se trouve aussi dans les corps organiques; quelques-uns en contiennent beaucoup : les tiges et les feuilles des graminées sont dans ce cas.

Digitized by Google

Le silicium, isolé d'abord en même temps par Davy d'un côté, et de l'autre par MM. Gay-Lussac et Thénard, a été séparé à l'état de pureté pour la première fois par Berzélius. Tel qu'on l'avait obtenu jusqu'ici, le silicium se présentait en poudre brune semblable au bore, mais plus foncée en couleur. Il n'est ni fusible ni volatil aux plus hautes températures des forges; mais M. Despretz est parvenu à le fondre comme le bore, quoique plus difficilement, en le plaçant, comme il avait fait pour le carbone, dans un atmosphère de nitrogène entre les pôles d'une pile de Bunzen composée de 600 éléments : dans cet état il acquiert une grande dureté, quoique inférieure à celle du bore.

Le silicium sous cette forme, car nous le verrons plus loin très-différent, présente des propriétés variant selon qu'il a été ou non chauffé à une haute température. Ces différences ont fait considérer ces deux états comme isomériques ou, comme le dit, Berzélius *allotropique*.

M. H. Sainte-Claire-Deville a fait passer du chlorure ou du fluorure de silicium sur du sodium chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, le sodium étant dans une nacelle de même nature. Si l'on emploie un excès de chlorure ou de fluorure, on fait disparaître tout le sodium; en lavant le résidu il reste le silicium pulvérulent, tel que l'a observé Berzélius. Mais si dans la masse on enlève les parties qui n'adhèrent pas à la nacelle, en les chauffant ensuite dans un creuset après l'avoir recouvert de chlorure de sodium pur et fondu à une température assez élevée et assez longtemps prolongée pour volatiliser la plus grande partie du chlorure, on trouve du silicium sous deux états : 1° graphitoïde; 2° fondu, et souvent alors cristallisé.

Le silicium cristallisé ressemble beaucoup par sa couleur au fer oligiste irisé; ses surfaces curvilignes n'ont pas permis de mesurer les angles des cristaux, mais ils semblent parfaitement de la même forme que les cristaux de diamants à 48 faces. Il coupe le verre dans cet état.

Il a une si grande tendance à s'unir au fer qu'il se combine avec lui partout où il le trouve : il se combine d'ailleurs facilement avec tous les métaux, et forme avec le cuivre une combinaison d'une telle dureté qu'elle résiste à la lime.

A l'état fondu ou cristallisé, le silicium est inattaquable par l'acide fluorhydrique et l'eau régale; mais il se dissout complétement dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique purs, qui produit du fluor naissant.

Digitized by Google

Ainsi, comme le fait observer M. Deville, le silicium se présente sous les mêmes apparences distinctes que le carbone :

1° Le silicium de Berzélius, analogue au charbon ordinaire;

2° Le silicium graphitoïde, qui ressemble au graphite et se produit dans les mêmes circonstances que le graphite des hauts fourneaux;

3° Le silicium cristallisé, qui correspond au diamant.

Silicium non chauffé. Au contact de l'air il brûle vivement, et plus facilement encore dans l'oxygène. Une partie seulement peut brûler, parce que l'acide silicique formé qui le recouvre arrête la combustion; le tiers environ brûle. Pendant la combustion, même dans l'oxygène sec, il y a flamme bleue et production d'une petite quantité d'eau; le silicium retient donc de l'hydrogène. L'eau est sans action sur le silicium, même à la température de l'ébullition; les acides sulfurique et nitrique et l'eau régale, de même; l'acide fluorhydrique, au contraire, à froid est décomposé : il se dégage de l'hydrogène et du fluorure de silicium. Les dissolutions bouillantes d'alcalis caustiques le dissolvent aussi avec dégagement d'hydrogène et formation d'un silicate.

$$Si + KO + 3\,HO = KO, SiO^3 + 3\,H.$$

Lorsqu'on le chauffe au rouge avec des carbonates alcalins en excès, l'acide carbonique est décomposé en oxyde de carbone qui se dégage, et en oxygène dont le silicium s'empare pour former de l'acide silicique, puis un silicate.

Si c'est le silicium qui est en excès, il décompose même l'oxyde de carbone, et le charbon se sépare.

Le silicium se combine facilement à quelques métaux lorsqu'il est à l'état naissant, principalement au fer et au platine, c'est pourquoi dans les fontes de fer il y a toujours du silicium, et pourquoi aussi l'on doit éviter l'emploi d'un creuset de platine pour l'obtenir.

Silicium chauffé au rouge. Lorsqu'on chauffe du silicium au rouge blanc, et qu'on enlève au moyen de l'acide fluorhydrique l'acide silicique qui s'est formé à la surface, sa couleur est plus foncée; il devient plus pesant que l'acide sulfurique concentré; il ne peut plus s'enflammer même dans le gaz oxygène. Si on le mêle avec du chlorate ou du nitrate de potasse, il n'est pas altéré à la chaleur rouge. L'acide fluorhydrique et les dissolutions alcalines n'ont plus d'action sur lui.

On peut le préparer en traitant l'acide silicique ou *silice* par le

Digitized by Google

potassium ou le sodium. Le potassium s'oxyde aux dépens d'une partie de la silice, et la potasse produite se combine avec l'autre portion d'acide silicique.

$$3\,K + 4\,SiO^3 = Si + 3\,(KO,\ SiO^3).$$

L'opération se fait dans un tube de verre fermé par une de ses extrémités : on chauffe doucement d'abord, et l'on mêle avec une tige de fer, puis on élève la température; mais de cette manière, quoiqu'on lave ensuite, on n'obtient que peu de silicium, et il n'est jamais pur.

On réussit mieux en faisant passer du gaz fluorure de silicium sur du potassium ou du sodium chauffé dans un tube; quand l'opération est terminée, on lave pour dissoudre le fluorure de potassium produit, et l'on reçoit le silicium sur un filtre.

Le silicium peut encore être obtenu en chauffant, dans un tube de verre desséché, du fluorure de silicium et de potassium, dont la formule est $2\,(Si\,Fl^3)$, $3\,(KFl)$, avec du potassium : le fluor reste combiné seulement avec le potassium, et le silicium est mis en liberté; on traite par l'eau froide et l'on filtre :

$$2\,(Si\,Fl^3),\ 3\,(KFl) + 3\,K = 6\,(K\,Fl) + 2\,Si.$$

Enfin le procédé qui doit être préféré consiste à faire arriver de la vapeur de chlorure de silicium sur du potasium, ou mieux de sodium, qui est moins cher. On introduit le métal dans une ampoule A (*fig.* 97), soufflée dans un tube de verre peu fusible: à l'extremité B du tube on adapte une petite cornue de verre contenant du chlorure de silicium, $SiCl^3$;

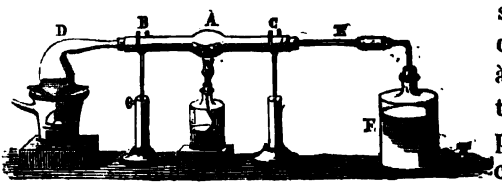


Fig. 97.

par l'extrémité C du tube on introduit, au moyen d'un tube à entonnoir coudé, une petite quantité du même chlorure à la surface du métal; puis en C on adapte un bouchon muni d'un tube droit E : on chauffe légèrement l'ampoule au moyen d'une petite lampe à alcool. Le chlorure de silicium qui humecte le sodium se réduit en vapeurs qui chassent l'air de l'appareil; puis on fait bouillir celui qui est dans la cornue. Le sodium ne tarde pas à s'enflammer; on continue à chauffer l'ampoule de plus en plus jusqu'à ce qu'elle rougisse, sans cesser de faire passer la vapeur de chlorure de silicium. Lorsque la réaction est achevée et l'appareil refroidi, on

Digitized by Google

enlève la cornue, et on la remplace par un tube plein de chlorure de calcium : on adapte alors le tube E à un flacon F plein d'eau, ayant à sa partie inférieure une tubulure garnie d'un robinet : au moyen d'un tube de caoutchouc, on relie, pour agir, le tube E à celui que porte le flacon. En ouvrant le robinet, l'eau qui s'écoule est remplacée par de l'air qui traverse l'ampoule, après avoir été séché en traversant le tube à chlorure de calcium.

On avait annoncé une observation fort singulière sur le silicium ; trois grammes environ de silicium en éponge, soumis à une pression qui pouvait être représentée par 300 atmosphères, ont détoné de la même manière que les fulminates : l'effet se produisant de haut en bas, la détonation, épouvantable, strindente, ne causa heureusement aucun accident, quoiqu'il y eût une quinzaine de personnes autour de la presse, mais elles furent stupéfiées comme si le tonnère était tombé au milieu de la réunion. Les éclats d'acier de la matrice dans laquelle on opérait la compression avaient pénétré de plusieurs centimètres dans la fonte : on ne retrouva que des traces d'une fumée noire, seul reste de la matière en expérience. Le prétendu silicium était de l'argent divisé.

ACIDE SILICIQUE ou **SILICE**, SiO^3 = 45,4 ou 556,74.

L'acide silicique se trouve en quantité considérable dans la nature, soit libre, soit combiné : il constitue, à lui seul, non-seulement des roches, mais encore des terrains, et fait aussi partie des roches primitives ou autres qui forment des terrains très-abondants, comme les granits, les gneiss, les roches feldspathiques, les argiles, les schistes, etc. Toutes les variétés de quartz sont de la silice pure ou presque pure, anhydre ou hydratée : ainsi le cristal de roche, les agates, les jaspes, les pierres meulières, sont de la silice anhydre ; les quartz résinites, parmi lesquels figure l'opale, le quartz pyromaque ou pierre à feu, sont de la silice hydratée dans laquelle la proportion d'eau varie considérablement, mais en proportion définie. Le tripoli, qui est un quartz, n'est qu'une agglomération d'infusoires ; le sable de l'Océan, des terrains arénacés, des rivières, est le plus ordinairement composé de grains de silice plus ou moins mêlé de carbonate de chaux, et quelquefois de zircons, de corindons, de fer titané, chromé, d'or, de platine, etc. La plus grande partie des bois pétrifiés ont leurs parties organiques remplacées par de la silice ; beaucoup de co-

Digitized by Google

quilles fossiles sont aussi silicifiées. Ainsi on trouve des ammonites dont toutes les cloisons ont été remplacées, ainsi que le test, par de la pyrite de fer, et le moule rempli de silice (agate). Les cendres des végétaux, l'urine des animaux, etc., et beaucoup d'eaux minérales, en contiennent des quantités notables; celles des Geysers, en Islande, sont dans ce cas. C'est donc un des corps les plus abondants et très-fréquent. L'acide silicique présente des propriétés très-différentes sous certains rapports, selon qu'il est anhydre ou hydraté.

Silice anhydre. C'est un corps blanc, pulvérulent quand il est obtenu artificiellement, mais que la nature présente en cristaux incolores transparents. C'est la variété désignée par le nom de *quartz hyalin*, ou cristal de roche, dont la dureté est assez grande pour qu'il raye le verre. La silice anhydre artificielle provenant de la dessiccation au rouge de l'hydrate, et qui est en poudre impalpable, est cependant toujours rude au toucher. La densité du quartz hyalin est 2,65.

L'acide silicique résiste aux plus violents feux de forge : il ne fond ni ne se volatilise que si on l'expose au courant d'une pile énergique; le chalumeau d'oxygène et d'hydrogène donne le même résultat. M. Gaudin, au moyen de sa lampe à esprit-de-vin dont la flamme est traversée par un courant d'oxygène, le fond facilement, et le tire en fils qui ont une très-grande élasticité : au moyen de ces fils, il fond de petites sphères qui servent à faire les objectifs de petits microscopes simples : ces sphères, coulées dans l'eau, y prennent une dureté extrême; si on les place sur un tas en acier, et qu'on frappe dessus avec un fort marteau, le globule s'imprime sur les deux surfaces d'acier entre lesquelles il a été comprimé, et se sépare en fragments assez grands, très-brillants. Quand, au contraire, on chauffe seulement au rouge un fragment de quartz hyalin, et qu'on le plonge dans l'eau, il devient extrêmement friable, car on peut l'écraser entre les doigts; il y a donc eu, par la fusion, un changement notable dans la disposition des molécules.

La silice anhydre, naturelle ou artificielle, est inattaquable par les acides, excepté l'acide fluorhydrique; mais celle qui provient de la calcination d'un hydrate artificiel, même au rouge, est toujours soluble dans les alcalis caustiques, à moins que, d'après M. Frémy, on ne la chauffe à la température de la forge.

L'hydrogène, le carbone, le chlore, etc., et les métaux, excepté le potassium et le sodium, sont sans action sur l'acide silicique seul, à toute température; mais, si l'on fait agir deux affinités en même temps, on obtient, au contraire, des réactions. Ainsi le chlore, le fer, le pla-

Digitized by Google

tine, agissent à chaud sur l'acide silicique mêlé de charbon : ce dernier se combine avec l'oxygène, tandis que le chlore ou les métaux s'unissent au silicium. Nous avons vu que ces métaux se combinaient facilement avec le silicium naissant.

Chauffé au rouge avec les oxydes métalliques, il se combine avec eux ; si ce sont des carbonates, ils sont décomposés : l'acide carbonique se dégage avec effervescence, quoique l'acide silicique soit peut-être le plus faible de tous à la température ordinaire ; car il est déplacé par l'acide carbonique lui-même dans les silicates dissous ; c'est, au contraire, le plus énergique aux températures élevées, parce que la chaleur est sans action sur lui ; aussi peut-il décomposer les sulfates, etc., à la chaleur rouge.

Cependant il présente ce caractère de ressemblance avec l'acide borique, qu'il peut être entraîné par la vapeur d'eau, et c'est probablement à cette cause principalement qu'est due sa volatilisation assez abondante quand on le chauffe, à la lampe Gaudin, pour le fondre.

Lorsqu'on le traite par la voie sèche au moyen de certains réactifs, l'acide silicique se dissout ; dans d'autres, au contraire, il flotte sans disparaître : l'ensemble de ces caractères sert à le reconnaître au chalumeau. Ainsi, lorsqu'on le chauffe avec du phosphate de soude et d'ammoniaque, une très-faible partie le dissout ; le reste forme une masse flottante opaque au milieu du globule vitrifié, qui dissout les bases seulement, si l'on agit sur un silicate. Mais si on emploie, soit la soude, soit le borate de soude, la dissolution est complète. On applique cette propriété dans le traitement des minerais par la voie sèche ; on nomme alors ces corps des *fondants* : ils agissent en dissolvant les gangues qui accompagnent le minerai proprement dit.

L'acide silicique hydraté est soluble dans les acides et les alcalis ; il peut contenir des quantités très-diverses d'eau ; s'il en contient beaucoup, il est sous forme d'une gelée tremblante, transparente : là il n'y a pas de proportions définies ; mais, s'il a été précipité de la dissolution concentrée d'un silicate par un acide et séché à l'air, on obtient un monohydrate SiO^3, HO, qui contient, d'après M. Doveri, 16,5 pour 100 d'eau.

Ce monohydrate, exposé à une température de + 120°, perd la moitié de son eau, et devient $SiO^3 + \frac{1}{2}$ HO ou $2SiO^3$, + HO.

Ebelmen a obtenu un sesquihydrate, $2\,SiO^2 + 3$ HO, transparent et presque aussi dur que le cristal de roche, en abandonnant dans un flacon mal bouché de l'éther silicique. Sa densité est de 1,77.

Digitized by Google

L'acide silicique en gelée, abandonné à l'évaporation spontanée, se fend en se desséchant et prend du retrait; les sels résultant de la décomposition du silicate s'effleurissent à la surface. Quand le retrait lui a donné un peu de solidité, si on le lave, on entraîne peu à peu tous ces sels, en ayant soin de ne laver de nouveau qu'après formation de nouvelles efflorescences : lorsque le lavage est aussi complet que possible, et que le retrait est tel que la masse se trouve réduite au quart du volume primitif, on place les fragments dans un vase sec et imparfaitement bouché; la dessiccation continue très-lentement, ainsi que le retrait, qui continue pendant très-longtemps sans interruption; la matière prend l'aspect de la corne, et une dureté qui augmente avec les années : des fragments semblablement disposés depuis sept ans, dans notre laboratoire, ont acquis une dureté égale à celle du feldsepath. Si l'on veut hâter la dessiccation, la matière se divise rapidement et devient friable.

On trouve dans la nature de l'acide silicique en poudre blanche, à Vierson, dans le voisinage d'Alger et probablement dans d'autres localités; cette poudre est un hydrate qui probablement résulte d'une dessiccation rapide d'un quartz hydraté contenant de plus grandes proportions d'eau : celui des environs d'Alger ne contient, d'après M. Salvetat, que 1 équivalent d'eau pour 6 d'acide silicique. Souvent les quartz résinites présentent cette décomposition à la surface.

On prépare l'acide silicique pur hydraté en fondant du quartz en poudre avec quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude; on obtient ainsi un silicate soluble dans l'eau. Si on le dissout dans beaucoup d'eau, et qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, on n'aperçoit aucun changement; mais, si l'on évapore doucement cette dissolution, au bout d'un certain temps elle se prend en gelée. Si l'on ne dissout le silicate que dans peu d'eau et qu'on ajoute graduellement l'acide chlorhydrique étendu d'eau, que l'on agite, la liqueur peut se prendre en gelée sans avoir besoin d'être évaporée; si, au lieu de prendre l'acide étendu d'eau, on le prend concentré, il ne se forme pas de gelée, et l'acide silicique se dépose, mais toujours à l'état d'hydrate, que l'on sépare du liquide par la filtration : on le dessèche à l'air ou dans le vide, et on le lave avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les oxydes métalliques qu'il pourrait retenir, puis avec de l'eau, et l'on dessèche de nouveau dans le vide ou à l'air. Si l'on fait bouillir ce monohydrate avec de l'acide chlorhydrique, il devient transparent; mais, par le refroidis-

Digitized by Google

sement, on voit l'acide silicique se déposer de nouveau entièrement; car l'acide n'en retient pas sensiblement, ce qui fait penser qu'il n'y a pas dissolution, mais gonflement des molécules qui prennent leur retrait en se refroidissant. L'amidon présente un phénomène à peu près semblable, avec cette différence, qu'il ne prend son retrait que lorsqu'on fait congeler l'eau dans laquelle il s'est distendu.

M. Mathieu-Plessy a obtenu un nouvel hydrate d'acide silicique en traitant la dissolution de silicate de soude employé pour le *dégommage*, dans l'impression sur étoffes. En versant de l'acide écatique à 8° du commerce dans la dissolution de silicate marquant 20°, il se forme une gelée opaque qui ne se redissout pas dans un excès d'acide. Si, au contraire, on verse 10 volumes de silicate dans 6 d'acide, il ne se forme pas immédiatement de gelée ; mais, au bout de quelques heures, le mélange se prend en gelée, opaline par réflexion. Si l'on renverse le vase sous l'eau chaude, cette gelée se détache et a la forme du vase; on la pose sur un tamis, sous l'eau, que l'on renouvelle jusqu'à ce que le lavage soit parfait : on retire alors le tamis que l'on place dans un endroit chaud comme le voisinage d'une chaudière à vapeur; la masse prend du retrait, on achève la dessiccation à l'air libre : elle se divise en fragments plus ou moins volumineux, vitreux et à cassure conchoïde, et peut rayer le verre.

Exposé à la lumière solaire, cet hydrate perd sa transparence, devient opalin, et semble dévitrifié ; abandonné à l'air libre, il redevient transparent; ces phénomènes peuvent être reproduits indéfiniment. Une température de + 35 à + 40 degrés produit le même effet que le soleil. Cet hydrate semble donc toujours apte à reprendre l'eau qu'on lui a fait prendre. Lorsque cet acide silicique ne renferme plus que 35 par 100 d'eau, il a déjà l'aspect vitreux.

On convertit l'acide silicique hydraté en acide anhydre en le chauffant au rouge.

L'acide silicique anhydre est composé de :

Silicium. . .	47,07
Oxygène. . .	52,93
	100,00

Cette composition, bien certaine, ne peut servir cependant seule à déterminer son équivalent, ainsi que celui du silicium, qui, comme le bore, forme peu de combinaisons définies, et dont les acides produisent des sels dont la neutralité réelle n'est pas positivement con-

Digitized by Google

nue. On est donc réduit aux hypothèses pour la valeur des équivalents du bore et du silicium.

On représente l'acide silicique par trois formules : SiO; dans ce cas l'équivalent du silicium est estimé 7,13 ou 88,91, et celui de l'acide silicique 15,13 ou 188,91; d'autres donnent à l'acide la formule SiO^2, par analogie avec l'acide carbonique : dans ce cas, l'équivalent du silicium est 14,26 ou 177,82, et la silice 30,26 ou 377,82; le plus grand nombre des chimistes admet la constitution que nous avons indiquée, SiO^3, qui a été choisie par Berzélius d'après la composition d'un silicate naturel, le feldspath. D'après l'analyse de ce minéral, si l'acide silicique était constitué SiO, cette substance, qui est un véritable sel, contiendrait pour 1 équivalent d'alumine 9 équivalents d'acides. Si cet acide devait être représenté par SiO^2, pour 1 équivalent de base il y en aurait 6 d'acide, ce qui pourrait être admis, tandis que l'on ne rencontre aucun exemple du rapport de 1 à 9; en admettant la formule SiO^3, le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide devient 1 à 3, comme dans les sulfates, les séléniates, etc. Cette dernière hypothèse étant la plus probable, Berzélius l'a admise, et un grand nombre de chimistes ont adopté ses idées; mais, comme on le voit, cette détermination est une probabilité, et non une certitude.

L'acide silicique est employé en grande quantité tel qu'on le trouve dans la nature; la variété que l'on nomme *pierre meulière*, et dont la plus parfaite vient de la Ferté-sous-Jouarre, sert à fabriquer les meilleures meules, les autres meulières aux constructions de canaux souterrains, etc., sous forme de grès de diverses natures, à fabriquer des meules, à construire la partie des hauts fourneaux que l'on nomme le creuset, le pavage, etc. Le quartz pyromaque est souvent employé pour ajouter comme ciment aux pâtes de quelques poteries : on fait rougir les galets en silex, on les jette dans l'eau pour les rendre plus friables, ce que l'on nomme *étonner*; on les réduit alors facilement en poudre très-fine. On l'emploie l'état de sable, comme ciment, pour la fabrication des briques réfractaires, des mortiers, lorsqu'il est très-blanc, et parfaitement exempt de fer, le sable siliceux est employé à la fabrication des verres, cristaux, glaces, émaux, etc.

Les variétés naturelles transparentes, incolores ou colorées, sont employées en bijouterie comme pierres fines; mais elles sont en général peu estimées, excepté l'opale, qui est toujours d'un prix élevé quand ses reflets ont beaucoup de feu : malheureusement cette pierre

Digitized by Google

perd quelquefois son éclat au bout de peu de temps. Les agates d'une dimension un peu considérable, ne présentant pas de fissures, sont aussi employées, en raison de leur dureté, pour faire des mortiers et des molettes.

CHLORURE DE SILICIUM, $Si\ Cl^3 = 117,9$ ou 1596,34.

Le chlorure de silicium est un liquide très-volatil, qui bout à + 50°; il a une odeur piquante, acide; il provoque les larmes, et irrite fortement la muqueuse nasale; sa densité est 1,52, celle de sa vapeur, 5,939. Il répand d'épaisses fumées à l'air, en condensant l'humidité atmosphérique qui le décompose, en produisant des acides silicique et chlorhydrique :

$$Si\ Cl^3 + 3HO = SiO^3 + 3H\ Cl.$$

Il rougit fortement le papier de tournesol. Quoique plus pesant que l'eau, si l'on en met une goutte sur ce liquide, elle surnage: la vapeur qui s'en dégage forme une enveloppe qui la soutient. L'eau en dissout une certaine quantité; mais bientôt le chlorure se décompose, et la silice fait prendre la liqueur en gelée : c'est le moyen le plus sûr pour avoir l'acide silicique pur.

Le gaz sulfhydrique sec, saturé de vapeurs de chlorure de silicium, produit, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, un composé liquide fumant, d'une odeur piquante, et en même temps fétide comme beaucoup de combinaisons du soufre : ce liquide contient du soufre en dissolution et en suspension, qui se dépose et cristallise. On décante la liqueur pour la purifier par la distillation, qui donne un liquide incolore dont la densité est 1,5, et qui bout à une température un peu supérieure à + 100°. Il reste dans la cornue un mélange de sulfure de silicium et de soufre ; l'eau le décompose, en produisant des acides chlorhydrique, sulfhydrique, silicique, et un dépôt de soufre. L'acide nitrique le décompose sans dégager d'acide sulfhydrique : tout le soufre se dépose. M. Pierre lui donne la formule suivante, d'après son analyse : $SiS\ Cl^2$. Il en résulte que 1 équivalent de soufre s'est substitué à 1 de chlore. Le même chimiste croit qu'il s'en produit un autre dont la formule serait $SiS^2\ Cl$: dans ce dernier composé il y a 2 équivalents de soufre substitués à 2 de chlore.

L'acide nitrique monohydraté décompose rapidement le chlorure de silicium : le silicium est transformé en acide silicique, et

Digitized by Google

l'on peut appliquer cette réaction à l'analyse de ce corps ; on trouve ainsi qu'il est composé de :

Silicium.	17,3
Chlore.	82,7
	100,0

On peut obtenir le chlorure de silicium directement en faisant passer un courant de chlore sec sur du silicium, qui ne tarde pas à se combiner avec production de flamme. Le produit obtenu est jaunâtre, probablement parce qu'il contient un excès de chlore. Mais il est plus facile et plus économique d'opérer de la manière suivante : on fait un mélange intime de silice en poudre fine, obtenue par précipitation et parfaitement séchée, avec du noir de fumée ; on en fait une pâte épaisse au moyen d'un peu d'huile ; on fait de petites boules grosses comme de forts pois avec cette pâte, on les places dans un creuset ; on recouvre de poussier de charbon de bois, on pose le couvercle qui doit être luté, excepté dans un point, et l'on calcine au rouge sombre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus apparence de gaz inflammables. On enlève alors le creuset, qu'on laisse refroidir lentement.

On introduit les boulettes dans une cornue en grès tubulée D (*fig.* 98), que l'on pose dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère ; on adapte à cette cornue un tube qui y fait parvenir le chlore, lequel se dégage d'un ballon A, se lave dans le flacon B, et est desséché dans le tube en U, C, rempli de fragments de chlorure de calcium fondu. La tubulure E de la cornue est un tube, en grès comme elle, qui pénètre presque jusqu'au fond ; la cornue est vernissée en dedans. On chauffe graduellement la cornue jusqu'au rouge. Pendant que l'on fait dégager le chlore la réaction s'opère ; alors il se forme de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium,

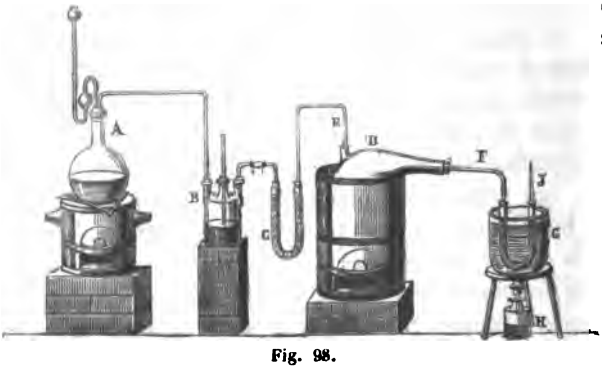


Fig. 98.

Digitized by Google

qui se dégagent par le tube F, adapté au col de la cornue, et se rendent dans un tube en U, G, à la partie inférieure duquel on a soudé un petit tube par lequel s'écoule dans un flacon H, parfaitement sec, le liquide condensé par l'abaissement de température produit au moyen d'un mélange réfrigérent qui entoure le tube G; l'oxyde de carbone se dégage par le tube J.

Le produit ainsi obtenu contient toujours du chlore libre, que l'on absorbe en agitant le liquide avec du mercure; lorsque l'odeur du chlore a complétement disparu, on distille le liquide au bain-marie. Lorsqu'on ne veut préparer qu'une quantité peu considérable de ce chlorure, on remplace la cornue de grès par un tube de porcelaine.

BROMURE DE SILICIUM, $SiBr^3$ = 256,3 ou 3266,74.

Le bromure de silicium a été découvert par Serullas : c'est un liquide incolore; il répand d'épaisses fumées blanches à l'air; il se solidifie à — 15°, et bout à + 150°. Sa densité n'est pas exactement connue; mais elle est au moins 2, car il est plus pesant que l'acide sulfurique. L'eau agit sur le bromure de silicium de la même manière que sur le chlorure : l'acide sulfurique le décompose; il se forme de l'acide silicique, de l'acide sulfureux, et le brome est mis en liberté : $SiBr^3 + 3\,SO^3 = SiO^3 + 3\,SO^2 + 3\,Br$. L'acide nitrique le dissout et se combine certainement avec lui, puisque l'eau ne sépare pas d'acide silicique. L'acide borique vitrifié est sans action sur lui; l'acide cristallisé l'absorbe, et forme une combinaison sur laquelle nous reviendrons.

Le potassium décompose le bromure de silicium à une température peu élevée; il y a inflammation et explosion. Il est composé de :

Silicium. . . .	8,4
Brome.	91,6
	100,0

Le bromure de silicium se prépare de la même manière que le chlorure, mais l'action est plus lente, et Sérullas recommande de prendre un tube de porcelaine très-long pour que la vapeur de brome qui n'a pas agi sur les premières parties du mélange puisse trouver son emploi en parcourant le reste du tube; autrement on perdrait une grande quantité de brome.

Digitized by Google

FLUORURE DE SILICIUM, $SiFl^3$ = 75,4 ou 973,03. 1 litre pèse 4gr,656.

Le fluorure de silicium a été découvert par Priestley. Scheele avait bien vu ce gaz se produire, mais il n'en connut pas la composition; c'est seulement par les travaux de MM. Gay-Lussac et Thénard que l'on a su exactement en quoi ce corps différait de l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de silicium est un gaz incolore; il a une odeur particulière suffocante, acide. Au contact de l'air, il répand des fumées blanches, mais beaucoup moins que le fluorure de bore. Sa densité est 3,6. Soumis en même temps à une forte pression et à un froid considérable, on le condense en un liquide incolore qui n'a pu être solidifié. La chaleur est sans action sur ce gaz : il éteint les corps en combustion.

Le potassium, chauffé dans ce gaz, s'y enflamme; il reste après la réaction une masse brune qui est composée de fluorure de potassium, et de silicium mêlé avec du potassium si ce métal était en excès; si, au contraire, c'est le gaz qui domine, le résidu est composé de fluorure double de silicium et de potassium, et de silicium qui retient encore du métal.

Le fer au rouge blanc en décompose une petite partie; il se forme à la surface du métal une sorte de vernis composé de fluorure de fer et de silicium, qui empêche toute action subséquente : cette observation est due à Berzélius; d'autres chimistes assurent ne pas avoir aperçu ce phénomène. Le gaz fluosilicique se combine au double de son volume de gaz ammoniac; il se produit d'épaisses vapeurs qui se condensent en un sel blanc. L'eau dissout ce gaz en le décomposant de la même manière que le fluorure de bore; l'alcool en dissout plus de la moitié de son poids, sans qu'il y ait décomposition. Quand on ne le sature pas, il se prend en gelée transparente, et acquiert une odeur éthérée; l'huile de pétrole en dissout aussi une petite quantité sans le décomposer; il est composé de :

Silicium. . . .	27,41	et selon Berzélius. . .	29,32
Fluor.	72,59		70,68
	100,00		100,00

Berzélius fait remarquer la différence de condensation que présentent les combinaisons gazeuses du bore et du silicium avec le chlore et le fluor : on trouve que les combinaisons avec le bore offrent une condensation de 7 à 4, et avec le silicium de 7 à 3. On peut bien affirmer que la différence existe; mais quant à la valeur

Digitized by Google

réelle de la condensation, dans les deux cas elle est hypothétique, plus encore que pour le carbone, et l'on s'en rapporte seulement aux analogies.

On prépare le gaz fluorure de silicium en chauffant un mélange de parties égales de fluorure de calcium en poudre et de sable siliceux ou de verre pilé, sur lequel on verse 3 parties d'acide sulfurique concentré pour 1 du mélange : on se sert d'un ballon de verre pour l'opération, sans craindre qu'il soit attaqué pendant le cours de l'opération. Lorsqu'on a versé l'acide sur le mélange, on remue le tout avec une baguette de verre pour en faire une bougie homogène; on adapte alors au ballon un tube recourbé, qui doit être parfaitement sec, et l'on recueille le gaz sur le mercure. Si le tube était humide, l'eau décomposant le gaz, la silice, en se déposant, finirait par l'obstruer entièrement. La réaction produit du sulfate de chaux hydraté et du fluorure de silicium.

$$3\,Ca\,Fl + 3(SO^3, HO) + SiO^3 = 3(CaO, SO^3, HO) + Si\,Fl^3.$$

Les flacons et les éprouvettes dans lesquels on veut recueillir le gaz doivent être parfaitement secs.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE, 2 ($Si\,Fl^3$), $3HFl$ = 207 8, ou 2689,85.

Nous avons vu que l'eau décompose le fluorure de silicium en le pissolvant, avec production d'un dépôt d'acide silicique. Cette décomposition est du même ordre que celle qu'éprouve le fluorure de bore dans les mêmes circonstances, mais seulement elle s'effectue plus facilement : la liqueur filtrée est incolore ; sa saveur est acide, franche, et n'offre rien de particulier. Lorsqu'il est étendu d'eau, on peut le concentrer jusqu'à un certain point, sans qu'il en éprouve aucune altération ; mais, si l'on continue à l'évaporer, il se décompose : il se dégage alors du fluorure de silicium à l'état de gaz, et la liqueur contient de plus en plus d'acide fluorhydrique ; c'est pourquoi l'on ne peut faire cette opération dans du verre ou de la porcelaine, parce que ce dernier acide les attaque immédiatement pour reproduire du fluorure de silicium. Cette propriété permet de reconnaître facilement si cet acide existe dans une liqueur : il ne faut pour cela qu'en évaporer une très-petite quantité sur une lame de verre, qui est attaquée pendant cette évaporation, s'il y en a. Pour s'en assurer, on lave la lame, qui est alors dépolie.

Digitized by Google

Les bases se combinent avec cet acide ; la potasse, la soude, la lithine, sont de plus séparées de leurs combinaisons neutres avec la plupart des autres acides. La nouvelle combinaison se produit en vertu de son peu de solubilité, et se présente sous forme d'une gelée incolore, tellement transparente qu'on a peine à l'apercevoir dans la liqueur. Cette action est bien plus prononcée sur les sels de potasse que sur ceux de soude et de lithine : c'est pourquoi on se sert de ce moyen pour distinguer cette base des deux autres. Avec les sels de baryte, il se forme au bout de peu de temps un précipité blanc cristallin, qui offre un moyen de séparer cette base de la strontiane qui n'est pas précipitée.

Les bases forment avec cet acide des sels que l'on nomme *hydrofluosilicates* ou mieux des fluorures doubles du métal et de silicium, l'oxygène de la base s'unissant à l'hydrogène de l'acide pour former de l'eau, et le métal se substituant à l'hydrogène :

$$2\,(Si\,Fl^3),\ 3\,(HFl) + 3\,RO = 2\,(Si\,Fl^3),\ 3\,(RFl) + 3\,HO.$$

Si l'on fait agir un métal sur cet acide, l'hydrogène est déplacé et devient libre ; le métal s'y substitue.

L'acide hydrofluosilicique, traité par l'acide borique, laisse déposer une partie de l'acide silicique ; mais, quoiqu'on ajoute un excès d'acide borique, il reste toujours une certaine quantité d'acide silicique qui ne peut être déplacée. Si dans du gaz fluosilique on introduit de l'acide borique cristallisé, le gaz est lentement absorbé : ce résultat est dû en grande partie à la présence de l'eau ; 100 d'acide borique absorbent ainsi 129 de gaz. Quand l'acide borique est vitrifié, et par conséquent anhydre, il n'absorbe pas le gaz, quoiqu'on l'ait réduit en poudre. Le produit résultant de l'absorption du gaz peut être représenté par la formule $BoO^3,\ 3\,HO + Si\,Fl^3$. Il est sous forme d'une poudre blanche qui repousse l'eau comme de la poussière bien sèche. Cependant, si l'on force le contact, au bout d'un certain temps il y a réaction avec production de chaleur ; il y a dépôt d'acide silicique et dissolution d'une combinaison représentée par la formule $Si\,Fl^3 + 3\,(Bo\,Fl^3)$. Lorsqu'on traite ce composé par une base, il se forme de l'acide silicique qui se dépose, et le métal se substitue au silicium.

$$Si\,Fl^3 + 3\,(Bo\,Fl^3) + RO = RFl^3 + 3\,(Bo\,Fl^3) + SiO.$$

On prépare l'acide hydrofluosilicique en prenant les mêmes précautions que pour dissoudre le gaz fluorure de bore, c'est-à-dire que le tube abducteur doit plonger de quelques centimètres

Digitized by Google

dans le mercure, et ce tube doit être parfaitement sec; autrement la silice, en se déposant, finirait par l'obstruer : le gaz, en arrivant dans l'eau, dépose immédiatement la silice à l'état d'hydrate, qui y produit des tuyaux, et la liqueur finit par être entièrement remplie de silice en gelée; c'est par ce moyen qu'on obtient l'acide silicique à l'état de plus grande pureté. On filtre la liqueur pour en séparer la silice; les flacons dans lesquels on la conserve finissent toujours par être attaqués.

L'acide hydrofluosilicique n'a été employé jusqu'ici que comme réactif. M. Kuhlmann a trouvé qu'il pouvait être employé avantageusement pour fixer la potasse du silicate de potasse dans la peinture sur pierre et même sur verre et pour silicatiser les pierres calcaires; ce qui est d'une grande importance pour certains calcaires qui sont si tendres qu'ils n'ont que très-peu de solidité. Les résultats obtenus ont été tels dans les essais qui ont été faits, qu'on en a recommandé l'emploi dans les nouveaux travaux du Louvre et d'autres établissements publics. M. Kuhlmann, pour éviter une action trop vive de l'acide sur la pierre, la sature en partie par la craie; mais il faut que cette opération soit faite presque au moment de l'employer : la pierre acquiert alors une dureté considérable; l'acide hydrofluorhydrique agit de même sur le plâtre, et cela presque instantanément; il faut seulement n'en mettre qu'une très-petite quantité, parce que, sans cela, la proportion de bisulfate de chaux serait trop considérable, et il forme alors des mamelons rugueux sur toute la surface. M. Kuhlmann espère arriver à le produire d'une manière assez économique pour être employé par l'industrie.

On a aussi proposé de l'employer pour la fabrication des toiles peintes et pour l'étamage des épingles en fer; appelé à constater les résultats de cette dernière opération, nous avons vérifié qu'il donnait lieu à un déchet considérable d'étain en dehors des épingles, et qu'il n'était pas aussi avantageux que d'autres procédés.

La propriété qu'offre le fluor de se combiner très-facilement avec la silice est utilisée dans les laboratoires pour faire l'analyse des silicates : le mode à suivre pour cette opération sera expliqué à l'article des Argiles, pour lesquelles on l'emploie souvent.

Digitized by Google

SULFURE DE SILICIUM, $SiS^3 = 69,4$ ou 866,74.

Le sulfure de silicium a été découvert par Berzélius : c'est un corps solide, blanc, d'apparence terreuse, infusible, à peine volatil ; il se conserve très-bien dans l'air sec, mais, à l'air humide, il se décompose en donnant de l'acide silicique anhydre et du gaz sulfhydrique :

$$SiS^3 + 3\,HO = SiO^3 + 3\,HS.$$

L'acide silicique obtenu est soluble dans la potasse.

Lorsqu'on le met dans l'eau, la même réaction se produit, avec cette différence, que la silice reste alors en dissolution.

Cette réaction explique la présence de la silice dans certaines eaux qui contiennent aussi de l'acide sulfhydrique, comme celle des Geysers : il serait alors le résultat de la décomposition du sulfure de silicium, comme il est probable que l'acide borique des *suffioni* provient de l'action de la vapeur d'eau sur le sulfure du bore.

Si l'on chauffe au rouge le sulfure de silicium, et que l'on fasse passer un courant d'air humide, on obtient la silice en aiguilles soyeuses anhydres. On rencontre quelquefois dans la nature de la silice qui présente cet aspect ; on peut donc supposer que c'est le résultat d'une réaction semblable.

Ce corps, sans importance d'ailleurs, offre donc un grand intérêt sous le point de vue des phénomènes géologiques.

On obtient le sulfure de silicium en faisant passer un courant de vapeur de soufre sur le silicium chauffé au rouge blanc ; M. Pierre en a obtenu de petites quantités en faisant agir l'acide sulfhydrique sur le chlorure de silicium ; enfin M. Fremy le prépare au moyen de la vapeur de sulfure de carbone sur des boulettes préparées comme pour le chlorure, en prenant de préférence de l'acide silicique artificiel soluble dans la potasse, parce qu'alors la réaction est plus facile. Ces boulettes sont placées dans un tube de porcelaine ; lorsque ce tube est arrivé à une forte chaleur rouge, on fait arriver lentement la vapeur de sulfure de carbone : il y a un dégagement d'oxyde de carbone, et le sulfure de silicium, volatil à cette température, se condense en aiguilles.

CARBURE DE SICILIUM, $SiC^4 = 45,4$ ou 566,74.

Le carbure de silicium a été obtenu par Berzélius : c'est un corps solide, pulvérulent, d'une couleur plus foncée que celle du silicium ;

Digitized by Google

il est beaucoup plus facilement combustible que ce corps, et il donne ainsi de l'acide carbonique et de la silice. Il n'a pas été obtenu tout à fait pur; il est toujours mélangé de silicium, et, quand on le fait brûler, le silicium non combiné reste intact : il laisse un poids de silice égal au sien. Or, l'équivalent du carbone pesant exactement les $\frac{3}{4}$ de celui de l'oxygène, 3 équivalents de ce dernier corps en représentent, en poids, 4 de carbone. L'acide silicique étant SiO^3, le carbure doit être représenté par SiC^4.

Berzélius l'a obtenu en préparant le silicium au moyen du potassium préparé par le procédé de Bruner, et non distillé, et qui est un carbure de potassium.

PHOSPHORE, P ou Ph = 32 ou 400.

Le phosphore a été découvert par Brandt, en 1669; Kunckel sut bientôt qu'il le retirait des sels contenus dans l'urine. Margraff, Gahn et Scheele reconnurent que ce corps faisait partie des os, et indiquèrent, cent ans plus tard, un procédé propre à l'en retirer et plus avantageusement que de l'urine.

Le phosphore se présente sous deux états, dans lesquels ses propriétés sont si différentes que l'on pourrait croire que ce sont deux corps distincts : on nomme l'un *phosphore ordinaire* et l'autre *phosphore rouge* ou *amorphe*.

PHOSPHORE ORDINAIRE.

Le phosphore ordinaire est solide, mou comme de la cire; l'ongle y pénètre facilement; il est flexible quand il est pur; il suffit qu'il contienne $\frac{1}{800}$ de soufre pour devenir cassant; il est translucide comme la corne; il est insipide; il répand à l'air une faible odeur alliacée que sent quelquefois l'hydrogène impur.

Sa densité est 1,77; il fond à + 44°,2, et bout à + 290°, ce qui permet de le distiller pour le purifier. La densité de sa vapeur est 4,355.

Si l'on fond le phosphore à + 70°, et qu'on le refroidisse brusquement, il devient noir; si on le fond de nouveau et qu'on le laisse refroidir très-lentement, il redevient incolore, et l'on peut ainsi reproduire ce phénomène à volonté. M. Thénard, qui le premier a observé ce phénomène, pense avec raison que ce changement est dû à un arrangement particulier des molécules.

Digitized by Google

Lorsque le phosphore a été fondu, si on le fait refroidir lentement et qu'on le laisse parfaitement en repos, il ne se solidifie pas toujours, quoiqu'il soit arrivé à une température beaucoup plus basse que celle de sa fusion; le moindre mouvement le fait solidifier : c'est le même phénomène que celui de l'eau qui reste liquide même à — 11°.

Le phosphore, exposé à l'air, y répand des fumées résultant d'une combustion lente; il est alors lumineux dans l'obscurité. Cette propriété, qui lui a fait donner le nom qu'il porte, n'est pas due à la combustion, car il luit également dans le nitrogène; elle est due, selon Berzélius, à sa vaporisation : l'eau dans laquelle on a conservé ce corps luit aussi quand on l'agite. Si on élève un peu la température, il ne tarde pas à fondre et à s'enflammer, en répandant des fumées épaisses provenant de l'acide phosphorique qui est produit.

Mis en contact avec le chlore, il se combine avec lui, en produisant de la chaleur et de la lumière. Le brome agit de même; l'iode se combine aussi avec lui, mais avec moins d'énergie. Il en est de même du soufre.

Le phosphore est insoluble dans l'eau. M. Schroetter a observé que, si l'on chauffe à + 250° du phosphore dans l'eau en les renfermant dans un tube fermé à la lampe, l'eau était décomposée : il se forme de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Il est un peu soluble dans l'alcool et l'éther, et plus soluble dans le sulfure de carbone et les huiles volatiles; il peut cristalliser dans ces dissolutions, et prend la forme d'un dodécaèdre rhomboïdal. Le sulfure de carbone est le meilleur de es dissolvants.

On ne peut pas conserver le phosphore à l'air; on a vu qu'il y brûlait lentement à la température ordinaire. On le conserve sous l'eau, mais il ne tarde pas à y perdre sa transparence : il se forme à la surface une croûte blanche jaunâtre, qui est tantôt une modification moléculaire, tantôt un hydrate analogue, selon M. Pelouze, à l'hydrate de chlore.

Cet hydrate a été produit par M. H. Rose en maintenant le phosphore en fusion sous l'eau à + 40° : il forme alors une pellicule assez épaisse à la surface dont on peut le séparer au moyen d'un fil de fer bien décapé. Ce phosphore blanc est mou; il se comporte d'ailleurs comme le phosphore ordinaire au contact de l'air. Si on le fait fondre dans l'eau, il redevient transparent; mais, si c'est dans une dissolution alcoolique de potasse, que l'on remplace ensuite par de l'eau à 0°, il redevient blanc, cassant et cristallin; si l'eau est à

Digitized by Google

+ 15°, il reste longtemps liquide; mais, si on le touche, il se solidifie.

M. Cagniard-Latour a observé que, quand l'eau est parfaitement privée d'air, le phosphore conserve sa transparence : cet état particulier ne tient pas cependant à l'hydratation du phosphore, car M. H. Rose, l'ayant séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique qui lui avait enlevé toute son eau, ne remarqua aucun changement dans ses propriétés.

Le phosphore est trop mou pour être réduit en poudre par la trituration; on y parvient en le renfermant dans un flacon avec de l'eau, à une température un peu supérieure à celle de sa fusion, et en agitant vivement jusqu'à la solidification complète : cette opération se fait plus facilement, selon M. Bœttger, en ajoutant un peu d'urine à l'eau dans laquelle on agite le phosphore.

Ce corps, s'enflammant facilement à l'air, ne doit être manié qu'avec précaution, même quand il est en dissolution dans les essences ou le sulfure de carbone. Les brûlures qu'il produit sont rendues plus dangereuses par l'acide phosphorique résultant de sa combustion, et qui seul causerait des douleurs très-vives et une inflammation dangereuse.

Le phosphore, malgré la facilité avec laquelle il brûle, ne luit pas dans l'oxygène pur comme dans l'air à la pression ordinaire; mais si l'on diminue la pression, ou si l'on élève la température à + 20°, il devient lumineux. Il luit plus fortement aussi dans l'air raréfié qu'à la pression ordinaire; si on le place même dans un très-petit récipient sur la machine pneumatique, la raréfaction s'opérant très-rapidement, il s'enflamme. Le contact des corps combustibles en poudre dont on le recouvre facilite cette inflammation : ainsi le soufre et la résine en poudre produisent cet effet d'une manière remarquable; les sulfures métalliques, le charbon, la chaux, le produisent aussi, et même à la pression ordinaire. La plupart des corps qui dissolvent le phosphore, ainsi que le chlore, les acides sulfureux et sulfhydrique, lui enlèvent cette propriété.

L'acide nitrique transforme le phosphore en acide phosphorique lorsqu'on chauffe; mais à froid l'action et très-lente. Si l'acide nitrique est concentré, l'action est si vive qu'il peut y avoir explosion.

PHOSPHORE ROUGE OU AMORPHE.

Le phosphore rouge a été obtenu par M. Schroetter : il a quelquefois l'apparence et la cassure d'une résine; il est facile à pulvériser; il ne répand pas de fumées à l'air, et n'y devient pas lumineux à la

Digitized by Google

température ordinaire. Il ne brûle qu'à une température assez élevée : aussi peut-on le conserver sans eau; mais il devient lumineux à + 200°, il fond à + 250°, et à + 260° il redevient phosphore ordinaire, et alors seulement il s'enflamme. Il est donc possible que ce ne soit que lorsqu'il a subi ce changement qu'il devient inflammable et qu'il ne le soit pas par lui-même tant qu'il conserve son état amorphe.

Sa densité est 1,964; il est peut-être susceptible d'en acquérir une plus grande, car, si on le maintient en fusion pendant plusieurs jours à + 255°, sa couleur est plus foncée et passe au brun, et il devient très-dur; c'est alors qu'il ressemble à une résine, et ses affinités sont encore moins énergiques. Il est probable qu'il finirait par arriver à un état dans lequel le degré de la fusion serait supérieur à + 250°.

Le phosphore rouge est insoluble dans l'alcool, l'éther, le naphte, et même dans le sulfure de carbone, ce qui permet de le séparer du phosphore ordinaire : l'essence de térébenthine en dissout une petite quantité au moyen de l'ébullition.

Le phosphore ordinaire est vénéneux, même à une très-faible dose. Le phosphore rouge est tout à fait sans action; des expériences récentes ont montré que les animaux auxquels on en avait fait prendre l'avaient rendu intact, et sans en avoir éprouvé aucune influence: c'est peut-être le changement isomérique le plus remarquable sous ce rapport. On voit plusieurs phénomènes du même genre, mais sur des corps composés dont les molécules, s'associant différemment, constituent des corps d'une tout autre nature; ici c'est toujours du phosphore.

PRÉPARATION DU PHOSPHORE.

On retire le phosphore du phosphate de chaux qui constitue la partie solide des os, après en avoir détruit la matière animale par la combustion, qui ne change rien à leur forme; il faut autant que possible que cette combustion soit parfaite et que les os soient très-blancs. Il est alors facile de les réduire en poudre.

Cette cendre d'os est composée de plusieurs sels; mais ils contiennent de 85 à 88 pour 100 de phosphate de chaux, 8 à 10 de carbonate de la même base : le reste consiste principalement en phosphate de magnésie.

On délaye 6 parties de ces os calcinés, réduits en poudre fine, avec assez d'eau pour en faire une bouillie très-claire, et l'on y ajoute

Digitized by Google

ensuite successivement 4 ou 5 parties d'acide sulfurique à 66° : il faut mêler à chaque nouvelle addition d'acide ; il se produit une vive effervescence, due à la décomposition du carbonate de chaux. Lorsque le mélange est achevé, on laisse la réaction s'opérer à froid pendant 24 heures, pour être plus sûr de son achèvement. Il est important de mettre une assez grande quantité d'eau, parce que l'acide sulfurique, en s'emparant de toute la chaux du carbonate et des deux tiers de celle qui est combinée avec l'acide phosphorique, produit du sulfate de chaux ou plâtre qui, absorbant l'eau, pourrait solidifier la masse et gêner ainsi la réaction, laquelle, en mettant à part le carbonate et l'eau qui sert à délayer la masse, est traduite par l'équation suivante :

$$(PO^5\ 3\ CaO) + 2\ (SO^3\ HO) = (PO^5, CaO, 2\ HO) + 2\ (CaO, SO^3).$$

Le phosphate tribasique de chaux perd 2 équivalents de chaux, auxquels se substituent 2 équivalents d'eau ; il constitue ainsi du phosphate acide de chaux.

Lorsque la réaction est terminée, on traite la masse par l'eau bouillante ; on laisse déposer, on décante et filtre la liqueur claire ; on renouvelle l'eau bouillante, on agite, et l'on jette le tout sur une toile tendue sur un cadre de bois. Le liquide étant passé, on arrose le dépôt de sulfate de chaux qui est sur la toile, jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit plus sensiblement acide. Ces eaux de lavage contiennent en dissolution tout le phosphate acide de chaux, qui est extrêmement soluble, et une petite quantité seulement de sulfate de chaux, qui l'est très-peu.

On évapore ces eaux dans une chaudière de plomb ou une capsule de porcelaine ; en grand, on se sert de chaudières de cuivre, parce que les chaudières de plomb pourraient fondre ; le sulfate de chaux, qui se dépose pendant l'évaporation, s'attachant au fond, il faut agiter souvent pour éviter cet inconvénient, et enlever ce sel à mesure qu'il se dépose ; il est bon de filtrer quand on a réduit ces eaux au quart de leur volume, avant de continuer la concentration.

On réduit alors la dissolution à consistance sirupeuse ; par le refroidissement elle se solidifie, prend la consistance de miel, et semble formée de paillettes nacrées. On y ajoute alors le quart de son poids de charbon de bois en poudre fine ; on mêle parfaitement, et l'on chauffe dans une chaudière de fonte en remuant sans cesse, pour éviter une solidification en masse ; on poursuit

Digitized by Google

la dessiccation jusqu'au rouge naissant, moment où la masse commence à se décomposer.

Pour en retirer le phosphore, on introduit la matière froide dans une cornue de grès recouverte d'une couche d'un lut réfractaire composé de 1 partie d'argile et de 3 de sable siliceux très-fin; cette couche doit avoir environ 5 millimètres d'épaisseur. La cornue A est placée dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère (*fig.* 99); on y adapte une allonge en cuivre B, d'un diamètre assez grand pour que le col de la cornue puisse y entrer sans laisser d'espace libre : cette allonge, courbée presqu'en angle droit, plonge d'un $\frac{1}{2}$ centimètre dans l'eau qui remplit à moitié un premier flacon C. Un tube de verre D, d'un diamètre d'environ 1 à 2 centimètres, conduit les vapeurs et les gaz dans un second flacon, E; il pénètre d'un $\frac{1}{2}$ centimètre seulement dans l'eau de ce flacon, au bouchon duquel on place un tube effilé F pour le dégagement des gaz. L'allonge est lutée à la cornue avec du plâtre; les bouchons des flacons, de même. L'allonge et le tube D ne pénètrent que peu dans l'eau, pour éviter l'absorption lors du refroidissement, leur diamètre étant assez grand pour que l'eau, en y pénétrant à une petite hauteur, puisse faire baisser le niveau dans les flacons de manière à laisser leurs ouvertures libres, et permettre ainsi aux gaz ou à l'air d'y pénétrer.

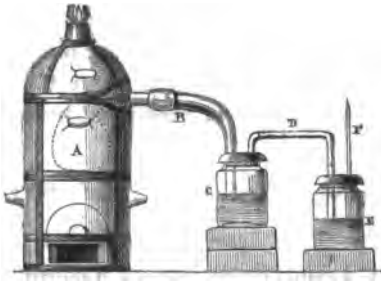


Fig. 99.

Lorsque l'appareil est monté, on chauffe la cornue graduellement, pour éviter la rupture, jusqu'au rouge vif; alors la réaction commence. Le carbone s'empare de l'oxygène, de la moitié de l'acide phosphorique, et produit de l'oxyde de carbone; le phosphore correspondant se réduit en vapeurs qui distillent et se rendent dans le flacon C; le gaz oxyde de carbone entraîne avec lui cependant de la vapeur de phosphore, qui achève de se condenser presque entièrement dans le flacon E; le gaz enfin sort par le tube F. Quelque excès de charbon que l'on ajoute, la décomposition ne peut aller plus loin :

$$2\,(PO^5,CaO) + 5C = PO^5,\,2\,CaO + 5\,CO + P.$$

Le phosphore obtenu est toujours mélangé des matières contenues dans la cornue, et qui sont entraînées mécaniquement. Il faut le

Digitized by Google

fondre pour le faire filtrer à travers une peau chamoisée, qui doit être préalablement lavée et frottée avec soin, jusqu'à ce que l'eau sorte claire ; on enveloppe le morceau dans cette peau, dont on fait un nonet qu'on lie fortement, puis on le plonge dans de l'eau chauffée à + 60°, et l'on presse fortement ; le phosphore fondu passe parfaitement transparent à travers les pores de la peau.

Cette filtration ne suffit pas pour rendre le phosphore pur ; elle le rend seulement limpide, et ne lui enlève pas le soufre qu'il peut contenir. Lorsqu'on veut le purifier chimiquement, il faut le distiller : on introduit le phosphore dans une petite cornue de verre A (*fig.* 100), dont le col s'engage dans une allonge courbe en verre B, disposée, comme pour l'obtention de ce corps, afin de condenser les vapeurs sous l'eau dans le flacon C, l'excès de vapeur sortant par le tube D. Cet appareil ne peut être employé que quand on n'a à distiller que de petites quantités de phosphore.

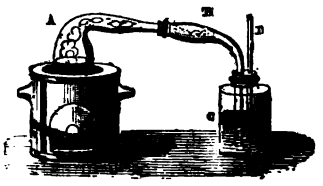


Fig. 100.

M. Wœhler a obtenu le phosphore par un procédé plus simple et plus économique, en faisant un mélange intime de charbon animal des os, de charbon et de sable siliceux ; les matières doivent être réduites en poudre fine. On chauffe ce mélange à une très-haute température dans des cylindres d'argile réfractaire, auxquels on adapte des allonges en cuivre disposées comme celle de la figure 99.

Par l'intervention de l'acide silicique qui se combine avec la chaux, le charbon peut décomposer l'acide phosphorique : il y a production d'oxyde de carbone et de phosphore. Il faut, la température étant très-élevée, employer 6 équivalents d'acide silicique pour 1 de phosphate tribasique. Voici la réaction de l'opération :

$$PO^5, 3\,Cao + 5\,C + 6\,SiO^3 = 3\,(CaO, 2\,SiO^3) + 5\,CO + P.$$

Ce moyen ne réussit pas, à ce qu'il paraît, aussi bien en grand, car jusqu'ici il n'a pas été appliqué.

Lors de sa découverte, on obtenait le phosphore en précipitant l'acide phosphorique de l'urine au moyen d'un sel de plomb ; puis, le phosphate de plomb produit étant lavé et séché, on le mélangeait avec du charbon pour le décomposer par la chaleur. M. Danavan préfère aussi ce procédé ; il obtient le phosphate de plomb en

Digitized by Google

traitant 1 partie d'os non calcinés par 1 partie d'acide nitrique et 10 d'eau. Lorsque la réaction est achevée, il filtre la liqueur pour la décomposer par une dissolution d'acétate de plomb ; il lave le phosphate, le sèche, et le chauffe ensuite au rouge pour le faire diminuer de volume : il est important d'éviter la fusion du phosphate; il le mêle ensuite avec $\frac{1}{6}$ de son poids de charbon, et distille. Il serait plus économique de traiter les os par l'acide chlorhydrique, et de traiter la liqueur chaude par du pyrolignite de plomb : le phosphate serait lavé à l'eau bouillante, pour entraîner la petite quantité de chlorure de plomb qui aurait pu se former si l'on avait ajouté le pyrolignite sans précaution.

FABRICATION DU PHOSPHORE EN GRAND.

La méthode suivie en grand est exactement la même que celle des laboratoires : avant de brûler les os, on en retire toujours la graisse, et souvent une partie de la gélatine, en les soumettant à l'action de l'eau bouillante sous pression dans les chaudières autoclaves.

La calcination doit être opérée parfaitement, soit dans des fours continus, comme pour la fabrication de la chaux, soit dans des fours à réverbère; puis ils sont pulvérisés sous des meules verticales; il sont ensuite tamisés.

Pour préparer le phosphate acide de chaux, on met dans des cuves doublés en plomb 100 litres d'eau bouillante et 75 kilogrammes d'acide sulfurique à 53°, ou 80 kilogrammes à 50° ; on ajoute ensuite par portions successives 80 kilogrammes d'os calcinés en farine ; on ne met une nouvelle portion que lorsqu'il n'y a plus dégagement d'acide carbonique ; on agite de temps en temps avec un râble de bois. Après 24 heures d'action, on laisse déposer le sulfate de chaux ; on décante la liqueur claire, et le dépôt est ensuite soumis à un lavage méthodique.

Les liqueurs réunies sont évaporées, pour séparer la plus grande partie du sulfate de chaux ; on filtre et recommence l'évaporation à consistance sirupeuse : on y ajoute de la poudre de charbon de bois, et l'on dessèche dans des chaudières de fonte, comme pour l'opération de laboratoire, en brassant les matières sans interruption, pour faciliter le dégagement de la vapeur et de l'acide sulfureux produit par l'action du charbon sur l'acide sulfurique excédant.

La matière refroidie est ensuite introduite dans des cornues

Digitized by Google

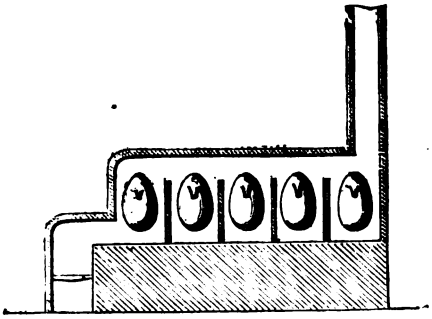


Fig. 101.

de grès recouvertes de lut réfractaire, pour les préserver de l'action de la flamme. Ces cornues, qui peuvent contenir 20 kilogrammes de mélange, sont disposées sur deux rangs de cinq dans un four galère, de manière que la flamme puisse les envelopper (*fig.* 101).

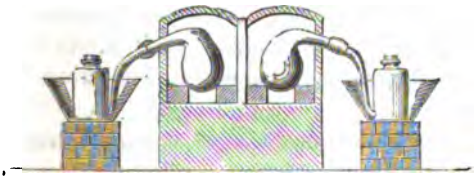


Fig. 101 *bis*.

Chaque cornue communique, au moyen d'une allonge (*fig.* 101 *bis*), avec un récipient en cuivre comme elle; on obtient ainsi moyennement, en phosphore, 9 pour 100 du mélange.

Fig. 102.

La purification du phosphore est ensuite obtenue en le filtrant à travers du noir animal en grains, contenu dans une sorte de chaudière A à doubles parois (*fig.* 102), entre lesquels on fait circuler de la vapeur qui entre par un tuyau B et sort par un autre C. La chaudière intérieure est pourvue, au fond, d'un tube D qui traverse le fond de l'autre chaudière et plonge dans l'eau contenue dans un vase de grès E; le phosphore, en fondant, filtre à travers le noir animal, et tombe au fond de l'eau.

Le phosphore purifié est ordinairement mis sous forme de bâtons que l'on obtient en le fondant sous l'eau, et en l'aspirant avec précaution dans des tubes de verre légèrement coniques; on commence par échauffer les tubes en y faisant monter à plusieurs reprises l'eau chaude qui recouvre le phosphore, puis on plonge l'extrémité du tube dans le phosphore, et l'on aspire avec précaution. Quand le tube en est rempli jusqu'aux trois quarts de sa hauteur, on applique la langue sur la portion du tube qui est dans la bouche, puis on le soulève un peu pour boucher la partie inférieure avec un doigt. On retire alors le tube pour le plonger dans l'eau froide, qui ne tarde pas à le

Digitized by Google

solidifier, ce dont on s'aperçoit à une sorte de secousse que l'on ressent au doigt par suite du retrait qu'éprouve le phosphore en se solidifiant. Il suffit de souffler un peu dans le tube, dont on a dû plonger le bout le plus large dans le phosphore, pour en faire sortir le bâton, qu'on laisse plongé sous l'eau jusqu'à ce que le moulage soit terminé : on coupe ensuite ces bâtons de longueur convenable pour être conservés dans des flacons pleins d'eau.

Le phosphore est employé en grande quantité pour la fabrication des allumettes, qui en consomme près de 40,000 kilogrammes, au prix de 7 francs le kil. On s'en sert dans les laboratoires pour quelques préparations ; la médecine en fait peu d'usage. C'est un excitant puissant ; on lui attribue une action énergique sur le système nerveux. On connaît très-mal ses propriétés médicinales ; mais il faut l'employer avec de grands ménagements, car, ainsi que nous l'avons dit, il est vénéneux.

On doit l'employer dissous plutôt que divisé, et, comme il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, les préparations médicinales dans lesquelles on le fait entrer ne doivent être faites qu'au moment de s'en servir.

On prépare un éther phosphoré en traitant le phosphore mis en poudre dans l'alcool, par le même procédé qu'au moyen de l'eau : on décante l'alcool, on lave le phosphore avec de l'éther dans le flacon, que l'on remplit ensuite d'éther purgé d'alcool ; on bouche bien le flacon, qui doit être placé dans l'obscurité, on agite souvent, et, au bout de quelques jours, on le décante dans de petits flacons bouchant parfaitement, et qui doivent être remplis et conservés dans l'obscurité. 100 grammes de cet éther contiennent, selon M. Soubeiran, 7 décigrammes de phosphore.

On emploie aussi le phosphore dissous dans l'huile d'olive, dans les proportions de :

Phosphore. . .	1 gramme.
Huile	30 id.

Le flacon doit être choisi de manière à être exactement rempli par ces quantités : le bouchon est ficelé pour qu'il ne se sépare pas, et l'on chauffe pendant un quart d'heure au bain-marie simple, bouillant. Il faut agiter fort et souvent. On laisse ensuite refroidir ; une partie du phosphore se dépose. Un ou deux jours après, on décante l'huile, qui est saturée de phosphore à froid, dans de petits flacons qui doivent être bien bouchés ; on aromatise souvent avec quelque

Digitized by Google

essence. 100 grammes de cette huile contiennent 62 milligrammes de phosphore.

On se sert quelquefois aussi d'une pommade phosphorée ; on prend :

Phosphore.	1 gramme.
Axonge.	50 id.

On introduit l'axonge dans un flacon bouchant à l'émeri, qui puisse en être rempli quand elle est fondue ; on chauffe au bain-marie ; on ajoute le phosphore, et l'on agite comme pour l'huile. Quand la dissolution est finie, on continue l'agitation jusqu'à ce que le refroidissement soit achevé spontanément.

L'éther et l'huile phosphorés servent à préparer des potions et des sirops : M. Soubeiran a proposé une émulsion composée de :

Huile phosphorée.	8 grammes.
Gomme arabique en poudre. . . .	8 id.
Eau de menthe.	100 id.
Sirop de sucre.	60 id.

Il croit cette préparation préférable à toute autre.

On a proposé l'emploi du phosphore, en raison de ses propriétés vénéneuses, pour la destruction des rats, souris, etc. On s'en sert sous forme de pâtes dont la composition varie.

On met dans un mortier 10 parties de farine de froment, on y ajoute une quantité d'eau bouillante suffisante pour en faire une pâte ; on broie, et l'on ajoute en même temps 1 partie de phosphore, en continuant de broyer, pour que le mélange s'opère convenablement : il faut agiter vivement pendant tout le temps que le phosphore est fondu.

On peut aussi mélanger, selon M. Duboge, 1 de phosphore avec 20 d'eau bouillante, 20 de farine, que l'on ajoute par petites portions sans cesser de broyer jusqu'à ce que le refroidissement soit opéré ; on ajoute alors 20 de suif fondu, 10 d'huile de noix et du sucre en poudre.

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le phosphore et l'hydrogène forment ensemble trois combinaisons, dont l'une, représentée par la formule P^2H, est solide ; une autre, PH^2, est liquide ; enfin la troisième et la plus anciennement connue, PH^3.

Ce n'est que depuis la connaissance de la combinaison PH^2, dont la découverte est due à M. Paul Thénard, que l'on a pu concevoir

Digitized by Google

les différences souvent considérables qui existent entre les analyses de la combinaison PH^3, quoique faites par des chimistes également habiles, entre lesquels une polémique assez vive s'établit à ce sujet.

M. H. Rose crut démontrer que, dans tous les cas, le composé gazeux avait la même composition, ce qui ne pouvait être, puisque, lorsqu'il est spontanément inflammable, il contient toujours une quantité plus ou moins considérable de sa combinaison liquide, et que $PH^3 + nPH^2$ ne peut jamais donner les mêmes résultats analytiques que PH^3 seul, quelque faible que soit la proportion de PH^2 : il en avait conclu que la différence existant entre le gaz spontanément inflammable et celui qui ne l'est pas, tenait à une différence isomérique seulement. Une discussion semblable s'établit au sujet du produit solide. C'est peut-être à cet incident que l'astronomie doit l'acquisition de M. Le Verrier, qui aurait pu être aussi habile chimiste que grand astronome.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ, $PH^3 = 35$ ou 437,5. 1 litre pèse 1g,5389.

L'hydrogène phosphoré a été découvert en 1783 par Gingembre : c'est un gaz incolore ; il répand une odeur alliacée fétide, qui pénètre les vêtements, les cheveux, et persiste longtemps ; sa densité est 1,185. Il est inflammable seulement par l'approche d'une bougie allumée, ou au moins à + 100° quand il est pur ; si l'on diminue la pression, l'inflammation se produit aussi. M. Houton Labillardière produisit le premier ce phénomène en soulevant sur le mercure une éprouvette à moitié pleine du mélange des deux gaz : il faut entourer l'éprouvette d'un grillage de fer ; car il y a explosion. Mais presque toujours il contient du phosphure d'hydrogène, PH^2, qui le rend spontanément inflammable. Chaque bulle qui se dégage au contact de l'air s'enflamme immédiatement, et produit une couronne de fumée qui s'élargit à mesure qu'elle s'élève (*fig.* 103). On a pensé longtemps que cette couronne était une propriété exclusive à ce gaz ; mais il s'en produit dans beaucoup d'autres circonstances.

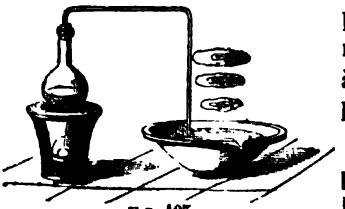


Fig. 103.

L'hydrogène phosphoré est un peu soluble dans l'eau, qui en prend l'odeur et acquiert une saveur dé-

Digitized by Google

sagréable. Lorsqu'il est pur, elle en dissout $\frac{1}{8}$ de son volume : il est plus soluble dans l'alcool, qui en dissout la $\frac{1}{3}$ de son volume; l'éther et les huiles essentielles en dissolvent $3\frac{1}{3}$ fois leur volume. La dissolution aqueuse peut se conserver dans des flacons parfaitement bouchés : l'acide sulfurique le dissout aussi sans l'altérer.

Lorsqu'on mêle un peu de bioxyde de nitrogène à l'hydrogène phosphoré, il devient spontanément inflammable au contact de l'air, selon M. Graham. On peut expliquer ce résultat de deux manières, ignorant si, après le mélange, le bioxyde a été ou non décomposé : s'il n'a pas éprouvé de décomposition, on peut penser que l'élévation de température résultant de la formation de l'acide hyponitrique, lors du contact de l'air, suffit pour produire l'inflammation; mais il peut y avoir eu décomposition de la manière suivante : $2\,PH^3 + NO^2 = 2\,PH^2 + 2\,HO + N$, et, dans ce cas, le phosphure PH^2 produit naturellement l'inflammabilité spontanée. Cette dernière hypothèse est d'autant plus probable que, si l'on remplace le gaz hydrogène phosphoré par de l'hydrogène, l'inflammation ne s'opère pas; mais, si l'on y ajoute des traces seulement d'hydrogène phosphoré, l'inflammation a lieu : l'on verra plus loin que PH^2 communique cette propriété à tous les gaz inflammables. L'expérience n'a pas été répétée. Lorsqu'on fait passer bulle à bulle ce mélange dans une cloche pleine d'oxygène, il y a inflammation de $PH^3 + PH^2$ avec une production de lumière vive comme un éclair; cet éclat semble diminuer de plus en plus; ce qui est dû seulement à la présence des vapeurs croissantes d'acide phosphorique. Le chlore réagit avec une grande énergie sur ce gaz : il y a production de chaleur et de lumière, et l'expérience pourrait être dangereuse, si l'on n'agissait pas avec certaines précautions; il ne faut pas faire passer le gaz hydrogène phosphoré dans le chlore, comme pour l'oxygène, mais le chlore dans l'hydrogène phosphoré, et n'introduire ce gaz que bulle à bulle.

La composition du gaz hydrogène phosphoré est correspondante à celle de l'ammoniaque; et ce composé présente des propriétés basiques, sinon à beaucoup près aussi énergiques, au moins bien déterminées. En effet, il se combine de même avec un volume de gaz iodhydrique égal au sien; et le produit cristallise en prismes à base carrée blancs, indécomposables par la chaleur, mais non solubles dans l'eau qui les décompose. La chaleur seule ne décompose pas cette combinaison; mais, chauffée au contact de l'air, elle s'enflamme; les oxacides puissants la décomposent, mais les hydracides sont sans

Digitized by Google

action sur elle L'ammoniaque, étant une base plus énergique que l'hydrogène phosphoré, le déplace.

L'alcool anhydre décompose cette espèce de sel en dégageant l'hydrogène phosphoré. Ce corps se produit toutes les fois que l'on prépare l'hydrogène phosphoré par le mélange d'iode, de phosphore et d'eau : il a servi à déterminer exactement la composition de l'hydrogène phosphoré; car on a trouvé pour les cristaux une composition représentée par PH^3, HI.

L'acide bromhydrique forme également une combinaison avec l'hydrogène phosphoré : elle est sous forme de gros cristaux. Il faut que l'acide bromhydrique soit à l'état naissant; pour réussir, on fait passer du bromure de silicium dans une éprouvette contenant de l'hydrogène phosphoré sur le mercure. On doit faire intervenir de temps en temps un peu d'eau. Ces cristaux, qui sont hygrométriques, se comportent comme l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré; ils sont composés de la même manière, et l'on peut les représenter par la formule PH^3, HBr.

Jusqu'ici on n'est pas parvenu à former une combinaison semblable avec l'acide chlorhydrique : peut-être le chlorure de silicium opérerait-il comme le bromure.

Certains sels et quelques oxydes métalliques décomposent l'hydrogène phosphoré; d'autres l'absorbent : tels sont les sels de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, etc. On se sert de cette propriété afin de métalliser les surfaces des moules et des matières non conducteurs, pour les recouvrir de cuivre par la galvanoplastie.

On obtient ce gaz par plusieurs procédés; Gingembre l'obtint en chauffant une dissolution de potasse ou de soude caustique avec du phosphore. On peut remplacer la dissolution alcaline par de la chaux éteinte en poudre; on y mêle un excès de phosphore en très-petits morceaux; on peut humecter légèrement. L'appareil est le même dans les deux cas. C'est un petit matras auquel est adapté un tube recourbé convenablement (*fig.* 104). Si on laisse les bulles se dégager à l'air, elles s'enflamment et produisent des couronnes de fumée.

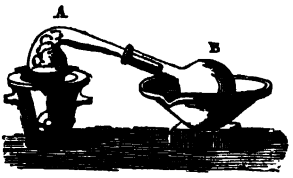


Fig. 104.

Le gaz oxygène phosphoré, préparé par ces procédés, est toujours spontanément inflammable, parce qu'il est toujours mêlé avec une très-petite quantité de phosphure d'hydrogène liquide.

Pour obtenir l'hydrogène phosphoré pur, non inflammable spon-

Digitized by Google

tanément, il faut, dans le même appareil, chauffer de l'acide phosphoreux ou de l'acide hypophosphoreux très-concentrés : ou bien on traite le phosphure de calcium par un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique; ce dernier décomposant le phosphure liquide PH^2 en phosphure solide P^2H et hydrogène phosphoré $5\,PH^2 + P^2H + 3\,PH^3$: dans ce cas, l'acide chlorhydrique se combine avec le calcium; celui-ci prend l'oxygène de l'eau qui a cédé de l'hydrogène au phosphore.

Dans les autres modes pour lesquels on n'emploie que la réaction de l'eau, la chaux produite se combine avec un acide du phosphore qui se produit toujours dans ces circonstances, l'acide hypophosphoreux, dont la formule est PO :

$$4\,P + 3\,CaO + 3\,HO = 3\,(CaO, PO) + PH^3.$$

Dans cette préparation, non-seulement il peut se produire du phosphure liquide, mais encore de l'hydrogène libre, surtout à la fin de l'opération, parce qu'alors les hypophosphites produits se changent en phosphates par la décomposition de l'eau :

$$CaO, PO + 6\,HO = CaO, 2\,HO, PO^5 + 4\,H.$$

On s'assure facilement de la présence de l'hydrogène en traitant une petite partie du gaz dans une éprouvette par une dissolution d'un sel de cuivre, qui absorbe promptement tout l'hydrogène phosphoré; le résidu est l'hydrogène pur, dont on peut ainsi mesurer la proportion.

L'hydrogène phosphoré est composé de $1\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et de $\frac{1}{4}$ de volume de vapeur de phosphore condensés en 1 seul volume : son équivalent, calculé d'après l'iodhydrate, représente 4 volumes, qui renferment 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents et 1 volume de vapeur de phosphore ou 1 équivalent : de là cette formule PH^3, semblable à celle de l'ammoniaque, NH^3 ; sa composition, en poids, est :

Hydrogène.	8,57
Phosphore.	91,43
	100,00

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE, PH^2 = 34 ou 425.

Ce composé a été découvert par M. Paul Thénard. C'est un liquide incolore, dont le pouvoir réfringent est considérable, au point

Digitized by Google

que M. Thénard, la première fois qu'il le vit, crut que du mercure s'était introduit dans le tube. Il n'est pas solidifié par un froid de — 20°; il s'enflamme spontanément au contact de l'air; il communique cette inflammabilité à tous les gaz combustibles, parce qu'en s'enflammant il produit une chaleur assez élevée pour que leur combustion soit déterminée; la chaleur, même à + 30°, le décompose; la lumière agit de même : il se forme de l'hydrogène phosphoré, PH^3, et du phosphure solide, P^2H, $5\ PH^2 = 3\ PH^3 + P^2H$.

Cette réaction est produite aussi par son contact avec beaucoup de substances de natures très-différentes (l'acide chlorhydrique, l'alcool, les essences), sans que ces composés en éprouvent aucune altération; c'est seulement une action de présence.

La préparation de ce composé exige une grande quantité de phosphure de calcium. M. P. Thénard l'obtient au moyen de la disposition suivante : On moule des baguettes en carbonate de chaux pur, que l'on chauffe au rouge pour les transformer en chaux : cette forme est plus commode pour la marche de l'opération. On perce un trou rond au fond d'un grand creuset A (*fig.* 104), et l'on y adapte un petit ballon B, contenant du phosphore; puis on emplit le creuset de bâtons de chaux. On élève la température du creuset jusqu'au rouge; on chauffe alors le ballon pour réduire lentement le phosphore en vapeur, lequel, traversant la chaux, produit une réaction d'où résulte du phosphure de calcium mêlé de phosphate de chaux. Ce produit, lorsqu'il est refroidi, doit être conservé dans un flacon bien sec et que l'on puisse boucher parfaitement.

Fig. 104.

L'appareil pour obtenir le phosphure liquide est composé d'un flacon à large ouverture A (*fig.* 105), que l'on remplit aux $\frac{3}{4}$ d'eau; on y adapte un bouchon B, garni d'un tube droit et large, par lequel on fait entrer les bâtons de phosphure de calcium, et dun tube C, par lequel on laisse dégager le gaz tant qu'il y a de l'air; enfin un tube D, E, F, destiné à recevoir et condenser le phosphure qui se dégage. Ce tube, courbé comme on le représente, est plongé dans une auge HJ, et recouvert d'un mélange de glace et de sel. Le flacon A est placé dans un bain-marie G, contenant de l'eau à + 60°. Tout étant disposé, on introduit par le tube B deux ou trois

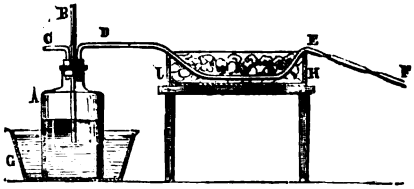


Fig. 105.

Digitized by Google

fragments de phosphure de calcium, après avoir fermé le tube récipient en F au moyen d'un bouchon. Le gaz, en se dégageant, expulse l'air par le tube C, qui est ouvert. Quand l'air est entièrement chassé, on voit le gaz s'enflammer en C; on bouche alors ce tube, et l'on enlève le bouchon placé en F; le gaz passe alors par le tube D, E, F : le phosphure liquide et la vapeur d'eau sont condensés par le mélange réfrigérant, et l'eau est congelée. Le gaz hydrogène phosphoré se dégage, entraînant un peu de phosphure liquide : c'est pourquoi il s'enflamme en F, en produisant une grande quantité de fumée d'acide phosphorique qui suffoque, parce qu'il faut agir dans l'obscurité : on peut cependant opérer en plein air en entourant le tube D, E, F, d'une double spirale de ruban de laine noire, qui le garantit de l'action de la lumière : ce moyen nous a très-bien réussi à la Faculté des sciences; on peut alors opérer en plein air, ce qui permet de se mettre en grande partie à l'abri des fumées de l'acide phosphorique.

Lorsqu'on a employé environ 30 grammes de phosphure de calcium au moins, on a suffisamment de phosphure dans le tube pour arrêter l'opération. On retire alors avec précaution l'auge dans laquelle est le mélange réfrigérant; on débouche le tube C, et l'on replace le bouchon en F : on fait fondre la glace qui s'est formée dans le tube, et, en l'inclinant, on fait couler le produit dans l'ampoule E, F, formée par le rétrécissement du tube que l'on a étiré dans ces deux points. Lorsque le phosphure y est rendu, on ferme l'ampoule en E au moyen du chalumeau. Quand la soudure est refroidie, on incline l'ampoule, et on la ferme de même en F.

On a fait l'analyse de ce produit en le décomposant sous le mercure dans une éprouvette et en chauffant à + 100°; sous l'influence de la lumière, il se transforme en hydrogène phosphoré et en phosphure solide. On calcule, d'après leur proportion, qu'il contient :

Hydrogène.	5,89
Phosphore	94,11
	100,00.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE, P^2H = 65 ou 812,5.

Ce corps a été obtenu d'abord par M. Rose : il est solide, d'une belle couleur jaune; exposé à la lumière, il devient rouge sale; il a une faible odeur de phosphore; il est insipide; il ne luit pas dans l'obscurité; il ne brûle à l'air que si on le chauffe à + 150°. A cette

Digitized by Google

température, il brûle avec autant de vivacité que le phosphore. Il ne se décompose qu'à une chaleur supérieure à + 175°, lorsqu'on ne laisse pas intervenir l'air; mais alors il se dédouble en hydrogène et phosphore qui se met en globules.

Le phosphure d'hydrogène est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. La lumière le décompose quand il est en contact avec l'eau : cette eau se décompose en hydrogène qui se dégage en même temps que celui du phosphure, et en oxygène qui transforme le phosphore en acide phosphorique, lequel se dissout :

$$P^2H + 10\,HO = 2\,PO^5 + 11\,H.$$

Le chlore sec le décompose en produisant du perchlorure de phosphore solide et de l'acide chlorhydrique gazeux :

$$P^2H + 11\,Cl = 2\,PCl^5 + HCl.$$

L'acide nitrique concentré l'enflamme lorsqu'il est sec. Les alcalis le décomposent; il en résulte de l'hydrogène phosphoré, de l'oxyde de phosphore et de l'hypophosphite de la base. La chaleur décompose le mélange du cuivre très-divisé et de phosphure d'hydrogène; il se forme du phosphure de cuivre, et l'hydrogène se dégage. C'est au moyen de cette réaction que l'on peut déterminer sa composition. L'augmentation de poids du cuivre, qui doit être employé en excès, donne le poids du phosphore : on dose l'hydrogène par différence. Il réagit sur les dissolutions métalliques de cuivre, argent, etc., de la même manière que le phosphure liquide. L'oxyde métallique et l'eau cèdent leur oxygène au phosphore, qui devient acide phosphorique; l'hydrogène se dégage.

Lorsqu'on chauffe un mélange de ce corps avec des oxydes facilement réductibles, ou avec du chlorate de potasse, il y a détonation.

Ce composé se produit de lui-même si l'on conserve un certain temps l'hydrogène phosphoré sur l'eau, lorsqu'il est spontanément inflammable, c'est-à-dire lorsqu'il contient du phosphure liquide :

$$5\,PH^3 = P^2H + 3\,PH^3.$$

Si l'on agite ce gaz avec de l'acide chlorhydrique, la décomposition de PH^3 s'opère immédiatement.

M. Leverrier l'a obtenu plus facilement en faisant arriver bulle à bulle ce gaz sous une cloche pleine d'un mélange de chlore et d'acide carbonique. Ce dernier gaz n'intervient que pour atténuer l'action du chlore en écartant ses molécules.

Enfin le résidu du traitement du phosphure de calcium par l'acide

Digitized by Google

chlorhydrique faible est aussi du phosphure solide. Il est composé de :

Hydrogène.	1,54
Phosphore.	98,46
	100,00

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, quatre combinaisons distinctes, dont deux peuvent servir pour former un acide complexe qui, découvert par Dulong, reçut de lui le nom d'acide phosphatique, qui est en dehors des règles de la nomenclature, et que par ce motif on avait abandonné : on l'a rétabli avec raison; car ce nom indique assez clairement la présence de l'acide phosphorique, qui entre en effet dans sa composition ; ces combinaisons sont :

L'acide phosphorique.	PO^5
L'acide phosphoreux.	PO^3
L'acide hypophosphoreux. . .	PO
L'acide phosphatique.	$P^3O^{13} = PO^3, 2\,PO^5$
L'oxyde de phosphore.	P^2O

ACIDE PHOSPHORIQUE, PO^5 = 72 ou 900.

L'acide phosphorique ne se rencontre jamais libre dans la nature; mais on le trouve à l'état de combinaison, principalement avec la chaux, puis avec la magnésie et l'ammoniaque, l'alumine, le manganèse, le fer, le plomb. On a vu que les os contenaient une quantité considérable de phosphate de chaux, dont on retirait le phosphore. Il faut donc que les animaux herbivores trouvent dans les plantes dont ils se nourrissent cette substance nécessaire à leur constitution et à leur accroissement. Ces plantes la prennent dans le sol, qui, dans beaucoup de localités, finirait par ne plus leur en fournir, si les déjections des animaux et leurs débris ne contribuaient sans cesse à lui rendre ce qui lui a été enlevé par la végétation.

L'acide phosphorique peut exister anhydre : c'est alors un corps solide, blanc, ayant souvent l'apparence de fluorure; la chaleur est sans action sur lui ; il peut seulement être volatilisé au rouge blanc, mais sans éprouver de décomposition. Il est déliquescent; il a une

Digitized by Google

telle affinité pour l'eau que, si l'on en verse un peu dessus, on produit le même bruit qu'avec un fer rouge, et qu'il enlève l'eau de l'acide sulfurique, ce qui permet de préparer l'acide sulfurique anhydre au moyen de l'acide sulfurique monohydraté. C'est aussi par l'intervention de cet acide que l'on arrive à dessécher le gaz d'une manière absolue. Enfin dans les recherches de chimie organique on s'en sert souvent, soit pour enlever l'eau de certaines substances, soit pour déterminer sa formation par la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles renferment, afin d'obtenir de nouvelles combinaisons.

L'acide phosphorique, à la température rouge, est décomposé par le carbone : il se forme, comme on a vu pour la préparation des phosphures, de l'oxyde de carbone et du phosphore. Cet acide, ne pouvant être décomposé par la chaleur et n'étant volatil qu'au rouge blanc, décompose tous les sels formés par les oxacides, excepté les borates et les silicates, les autres acides étant plus facilement volatils que lui ; mais les acides borique et silicique, moins volatils, ne peuvent être déplacés.

L'acide phosphorique anhydre s'obtient facilement en desséchant, au moyen de fragments de chaux vive, l'air contenu dans une cloche A (*fig.* 106), posée sur une large capsule à fond plat B, ou, à défaut de ce vase, sur une assiette. Lorsque l'aire est ainsi parfaitement desséchée, on enlève la petite capsule dans laquelle on avait placé la chaux, et l'on met à sa place une coupelle contenant du phosphore bien sec que l'on enflamme. On peut aussi faire l'expérience en plaçant la cloche sur le mercure : l'acide phosphorique, en se formant, absorbe tous l'oxygène, et le phosphore s'éteint. On doit, pour le conserver, l'introduire rapidement dans un flacon séché d'avance ; car, dans cet état, l'acide phosphorique absorbe presque instantanément l'eau hygrométrique de l'air, et finirait par se liquéfier : il serait impossible ensuite de lui faire perdre cette eau, même en le chauffant à la température rouge, qui le vitrifierait, puis, si l'on élevait davantage la température, volatiliserait en même temps l'acide et l'eau qui serait combinée. On ne peut, par ce mode de préparation, obtenir que de petites quantités d'acide phosphorique anhydre.

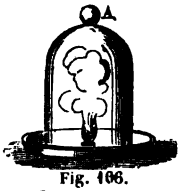


Fig. 106.

M. Delalande a donné le procédé suivant, qui en rend la préparation continue. La combustion s'opère dans une petite capsule de

Digitized by Google

porcelaine D (*fig.* 107), qui est disposée à peu près au centre d'un grand ballon A, ayant en regard 2 tubulures B et C, et un large col E, auquel on adapte un bouchon traversé par un tube de verre droit F, G, de 12 millimètres de diamètre au moins, au-dessous duquel est suspendue la capsule D par des fils de platine retenus au rebord G du tube de verre. A la tubulure B on adapte un tube qui est réuni à un tube en U, K, plein de poudre humectée d'acide sulfurique concentré. A la tubulure C on ajuste un large tube, courbé à angle droit, qui pénètre à travers le bouchon du flacon H, lequel est parfaitement sec. A ce bouchon on ajuste un tube droit en tôle J, portant à la partie moyenne une sorte de galerie creuse, dans laquelle on peut brûler de l'alcool ou placer quelque charbon rouge pour déterminer un tirage au moyen duquel l'air pénètre dans le ballon par le tube K qui est plein de fragments de chlorure de calcium pour le dessécher. On a maintenu le tube F, G, bouché pendant que l'on remplace l'air du ballon par de l'air sec : ceci fait, on enlève le bouchon qui est en F, on fait glisser par le tube dans la capsule un fragment de phosphore essuyé avec le plus grand soin dans du papier à filtre pour qu'il soit parfaitement sec ; on l'enflamme en le touchant avec une tige métallique fortement chauffée, et l'on replace immédiatement le bouchon en F. Le courant d'air établi par l'aspiration du tube J entretient la combustion du phosphore. Une petite portion de l'acide phosphorique est entraînée dans le flacon H et s'y dépose ; la plus grande partie s'accumule dans le ballon A. Dès que le fragment de phosphore est prêt de finir sa combustion, on en introduit un autre bien sec, et l'on bouche immédiatement à chaque fois le tube F, G : on peut ainsi continuer l'opération aussi longtemps que l'on veut, et préparer de la sorte de très-grandes quantités de cet acide.

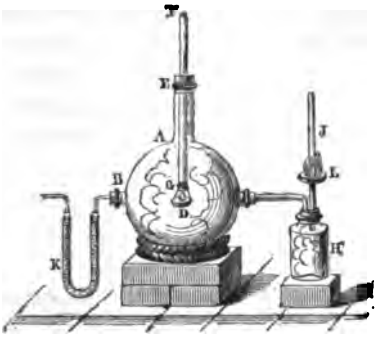


Fig. 107.

L'acide phosphorique forme trois hydrates parfaitement définis, représentés par les formules :

PO^5HO, acide monohydraté ou *métaphosphorique ;*

PO^5, 2 HO, acide bihydraté ou *pyrophosphorique ;*

Digitized by Google

PO^5, 3 HO, acide trihydraté ou *phosphorique ordinaire.*

Ces trois hydrates ont été déterminés par un travail très-remarquable de M. Graham. Ces trois acides se combinent avec des proportions de bases égales à celles de l'eau avec laquelle ils sont combinés, pour former des sels neutres RO, remplaçant HO. Le premier est donc *monobasique,* le second *bibasique* et le troisième *tribasique,* et sont ainsi formulés :

PO^5,RO *métaphosphates;*
PO^5, 2 RO *pyrophosphates;*
PO^5, 3 RO *phosphates.*

Dans les pyrophosphates, 1 équivalent de base peut être remplacé par 1 d'eau, et l'on a :

$$PO^5, RO, HO.$$

Dans les phosphates ordinaires, 1 ou 2 des équivalents de base peuvent être remplacés par 1 ou 2 équivalents d'eau, et l'on a :

$$PO^5, 2\ RO, HO \text{ ou } PO^5, RO, 2\ HO.$$

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE, Po^5Ho.

Lorsqu'on dissout l'acide phosphorique anhydre dans une quantité d'eau quelconque, il ne se combine réellement qu'avec un seul de ses équivalents; le reste n'agit que comme dissolvant : il est complétement neutralisé par 1 seul équivalent de base.

Cet hydrate est parfaitement caractérisé par la propriété qu'il a de coaguler l'albumine, et de former avec l'oxyde d'argent un phosphate blanc.

La molécule de cet acide peut se doubler, tripler, quadrupler, sextupler, sans éprouver de modification dans ses propriétés chimiques, et donne aussi la série suivante, qui, bien qu'assez intéressante comme exemple d'isomérie remarquable, est loin d'avoir l'importance des trois hydrates distincts :

PO^5,HO acide MONO *métaphosphorique;*
2 (PO^5, HO) ou 2 PO^5,2 HO acide TI *métaphosphorique;*
3 (PO^5, HO) ou 3 PO^5,3 HO acide TRI *métaphosphorique;*
4 (PO^5, HO) ou 4 PO^5,4 HO acide TETRA *métaphosphorique;*
6 (PO^5, HO) ou 6 PO^5,6 HO acide HEXA *métaphosphorique.*

L'eau de ces acides peut être remplacée par des quantités correspondantes d'équivalents de bases.

Digitized by Google

Ces divers acides métaphosphoriques coagulent de même l'albumine, et forment avec l'oxyde d'argent des métaphosphates blancs.

Quand on vitrifie l'acide phosphorique ordinaire, on n'obtient pas, comme on l'avait cru d'abord, l'acide PO^5, HO ou monométaphosphorique, mais la modification 6 (PO^5, HO) ou acide hexamétaphosphorique, qui est incristallisable ainsi que la plupart des sels qu'il produit.

L'acide monométaphosphorique ne peut être isolé qu'incomplétement de ses sels métalliques par l'acide sulfhydrique : les sels qu'il produit avec les bases alcalines sont eux-mêmes insolubles, si ce n'est dans les acides.

L'acide dimétaphosphorique forme, au contraire, des sels solubles avec les bases alcalines; avec les autres bases il forme des sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides, et il produit facilement des sels doubles. Il prend naissance quand on chauffe de l'acide phosphorique trihydraté avec certains oxydes, principalement celui de cuivre. C'est de ce sel que l'on retire l'acide au moyen de l'acide sulfhydrique; il sert en outre à préparer tous les autres dimétaphosphates.

L'acide trimétaphosphorique se produit par la fusion de 1 équivalent de soude avec 1 d'acide phosphorique, ce qui produit un sel soluble cristallisable et l'acide tétramétaphosphorique, en calcinant 2 équivalents d'acide phosphorique trihydraté avec 1 de soude et 1 d'oxyde de cuivre de préférence, ou de plomb.

Les sels produits par ces acides sont transformés en sels de cuivre ou de plomb, que l'on décompose par l'acide sulfhydrique pour obtenir les acides libres.

Les dissolutions aqueuses de ces divers isomères de l'acide métaphosphorique, abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps, produisent de l'acide pyrophosphorique et enfin de l'acide ordinaire. A quelque température que l'on chauffe l'acide métaphosphorique, il ne peut perdre son équivalent d'eau et devenir anhydre; il se volatilise sans se déshydrater.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE, PO^5, 2 HO.

L'acide pyrophosphorique peut être réduit à l'état vitreux; M. Péligot l'a obtenu cristallisé : les cristaux contenaient 2 équivalents d'eau; il forme des sels insolubles quand la base n'est pas al-

Digitized by Google

caline. Les sels solubles précipitent le nitrate d'argent en blanc, comme font les métaphosphates; mais le précipité n'est pas visqueux comme celui que produisent ces derniers. L'acide pyrophosphorique ne coagule par l'albumine; cependant Berzélius dit le contraire : cette différence tient probablement à son mode de préparation; il ne précipite pas les sels de baryte.

Les sels qu'il produit, quand ils sont neutres, sont représentés par la formule PO^5, 2 RO; mais un des 2 équivalents de base peut être remplacé par 1 d'eau; et l'on a PO^5, RO, HO, qui est un sel acide. En chauffant un pyrophosphate de cette formule à la température rouge, on élimine l'équivalent d'eau; il reste un métaphosphate.

L'acide pyrophosphorique s'obtient en chauffant au rouge le phosphate de soude ordinaire, qui n'est pas composé de PO^5 3 NaO, mais de PO^5, 2 Na, O HO; l'équivalent d'eau étant éliminé, on a PO^5, 2 NaO ou le pyrophosphate de soude. On dissout ce sel pour le décomposer par une dissolution d'acétate de plomb; ce sel insoluble est lavé et mis en suspension dans l'eau, et décomposé ensuite par l'acide sulfhydrique que l'on fait passer à travers la liqueur. Lorsque tout le plomb est précipité, on chasse l'excès d'acide sulfhydrique par un courant de gaz acide carbonique; et quand l'odeur hépatique a disparu, on filtre. Si l'on voulait chasser l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, il y aurait transformation en acide ordinaire ou trihydraté. Berzélius le prépare en décomposant le pyrophosphate de soude par le nitrate d'argent, et en décomposant le pyrophosphate d'argent par l'acide chlorhydrique en quantité convenable pour transformer l'oxyde d'argent en chlorure, puis filtrant.

La dissolution de cet acide ne peut être conservée; au bout de peu de temps il devient spontanément acide trihydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE ordinaire, PO^5, 3 HO.

Cet acide, évaporé en consistance sirupeuse et renfermé dans un flacon à l'émeri, produit des cristaux que M. Peligot a trouvés composés de 1 équivalent d'acide et de 3 d'eau. Cet acide est extrêmement énergique; il est incolore, inodore; sa saveur est fortement acide, et il rougit le tournesol, comme tous les acides puissants; il est soluble en toute proportion dans l'eau. Par la chaleur on le transforme successivement en acide pyro puis métaphosphorique vitreux; et, si l'on continue à élever sa température, il se

Digitized by Google

volatilise avec son eau, ainsi qu'il a été dit à l'acide métaphosphorique. Cet acide attaque fortement le verre et la porcelaine.

Il ne coagule pas l'albumine, et peut même la dissoudre quand elle a été coagulée. Ses sels solubles donnent un précipité jaune pâle avec le nitrate d'argent : ce dernier caractère le distingue nettement des acides pyro et métaphosphorique.

On peut obtenir l'acide phosphorique : 1° en décomposant le phosphate de plomb par l'acide sulfhydrique ou par l'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, on doit chauffer dans un creuset de platine l'acide réduit en consistance sirupeuse presqu'au rouge, pour chauffer l'excès d'acide sulfurique.

2° En chauffant au rouge dans un creuset de platine le phosphate d'ammoniaque, cette base est volatilisée : l'acide se vitrifie et devient acide métaphosphorique qui, dissout à chaud dans l'eau, devient acide ordinaire.

Le procédé le plus employé consiste à traiter 3 parties de phosphore par 20 d'acide nitrique à 20° du pèse-acide, dans une petite cornue de verre A (*fig.* 108), dont le col s'engorge dans un ballon B que l'on refroidit. On chauffe très doucement, jusqu'à ce que la réaction commence : il faut alors retirer tout le feu, sans quoi l'action serait tellement vive qu'il y aurait à craindre une explosion très-dangereuse. Lorsque tout le phosphore a disparu, on voit encore des vapeurs rutilantes se former ; car il a été transformé en partie en acide phosphoreux, qui ensuite se change en acide phosphorique aux dépens d'une partie de l'excès d'acide nitrique.

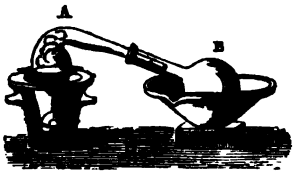


Fig. 108.

On concentre dans la cornue jusqu'à consistance sirupeuse, mais pas plus, parce que le verre serait attaqué. On achève de chasser l'acide nitrique en concentrant dans une capsule de platine.

L'acide phosphorique anhydre est composé de :

Phosphore.	44,44
Oxygène.	55,56
	100,00

On peut l'obtenir encore par une réaction dont on parlera plus loin. Les divers acides phosphoriques ne sont employés que dans les laboratoires.

L'acide phosphorique contient quelquefois de l'acide arsénique.

Digitized by Google

En parlant de ce dernier corps, nous verrons comment on peut le séparer de l'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHOREUX, $PO^3 = 56$ ou 700.

L'acide phosphoreux peut être anhydre ou hydraté; anhydre, il est solide, blanc, volatil; il a une très-grande affinité pour l'eau, qui le dissout en grande quantité; exposé à l'air, il absorbe spontanément l'oxygène, et se change en acide phosphorique : si on le chauffe un peu, il brûle avec flamme, en donnant le même résultat.

On prépare cet acide en introduisant du phosphore bien essuyé avec du papier à filtre dans un tube A, B (*fig.* 109), effilé en C; à l'ouverture A on adapte un tube courbé à angle droit, fixé par un bouchon au col d'un flacon D, qui porte à la partie inférieure une tubulure à laquelle est ajusté un robinet E. On chauffe légèrement le tube A, B; on entr'ouvre le robinet E pour faire écouler très-lentement l'eau du flacon. L'air pénètre peu à peu dans le flacon en traversant le tube A B, dans lequel il entre par la partie effilée C. L'acide phosphoreux se volatilise en se formant, et vient se condenser dans la partie froide du tube A B.

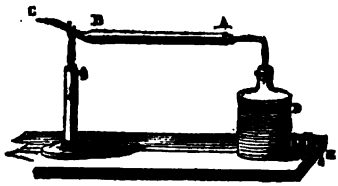


Fig. 109.

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ, $PO^3, 3HO$.

L'acide phosphoreux hydraté est susceptible de cristalliser; les cristaux ont la formule donnée plus haut; leur forme est un parallélipipède : on ne peut le ramener à l'état d'acide anhydre; l'eau se décompose et produit de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré. Il réduit facilement les oxydes de cuivre, de mercure, d'argent. Les métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides le font avec dégagement d'hydrogène phosphoré et formation d'acide phosphorique, et, par suite, de phosphates.

L'acide sulfureux lui cède son oxygène pour le transformer en acide phosphorique; le soufre se dépose. Cette propriété de l'acide phosphoreux est employée à reconnaître sa présence dans l'acide phosphorique, lorsqu'il a été obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le phosphore.

Digitized by Google

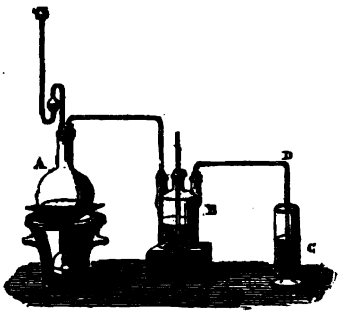


Fig. 110.

L'acide phosphoreux hydraté s'obtient facilement par l'action du chlore sur le phosphore placé sous de l'eau portée à la température de $+50^{\circ}$ environ. L'appareil se compose d'un ballon A (*fig.* 110), d'où l'on dégage le chlore qui passe dans un flacon laveur B, et de là dans une éprouvette à pied C, contenant le phosphore sur lequel on verse de l'eau chaude : le tube abducteur D plonge dans le phosphore. Il faut ne pas faire passer un excès de chlore, parce qu'alors on aurait de l'acide phosphorique et non de l'acide phosphoreux. Dans cette opération, les affinités du phosphore pour l'oxygène et du chlore pour l'hydrogène déterminent la décomposition de l'eau, et l'on a :

$$P + 3\,Cl + 3\,HO = PO^3 + 3\,HCl.$$

Si l'on faisait passer un excès de chlore, on aurait :

$$P + 5\,Cl + 5\,HO = PO^5 + 5\,HCl.$$

On pourrait donc obtenir l'acide phosphorique par ce procédé.

L'acide phosphoreux anhydre est composé de :

Phosphore. .	66,67
Oxygène. . .	33,33
	100,00

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX, PO = 40 ou 500.

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong ; mais sa véritable constitution n'est connue, ainsi que celle de l'acide phosphoreux hydraté, que depuis le travail de M. Wurtz, qui en même temps a déterminé celle des phosphites et des hypophosphites.

Cet acide n'est connu qu'à l'état d'hydrate contenant 3 équivalents d'eau : sa formule devient PO, 3 HO. On ne peut lui faire abandonner cette eau ; car en s'évaporant au delà de la consistance visqueuse, l'eau se décompose et produit, comme avec l'acide phosphoreux, de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré : ce dernier, dans ces deux réactions, contient du phosphure liquide qui le rend spontanément inflammable.

Digitized by Google

L'acide hypophosphoreux n'a pu être obtenu cristallisé : il est incolore, très-acide ; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et réduit plusieurs oxydes métalliques. Il se combine avec les autres pour former des hypophosphites qui retiennent des 3 équivalents d'eau de l'acide, qu'ils ne peuvent perdre qu'en se transformant en phosphates. Leur formule est donc PO, RO, 2 HO.

L'acide hypophosphoreux réduit quelques oxydes métalliques, quoiqu'ils soient à l'état de sels. Avec le sulfate de cuivre, le résultat varie selon la température. Si l'on chauffe légèrement, on n'obtient pas du cuivre métallique, mais, selon M. Wurtz, un hydrure de cuivre ; si, au contraire, on fait bouillir le mélange, on n'a que du cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène ; avec le nitrate d'argent neutre, l'argent métallique se dépose sans dégagement d'hydrogène ; 4 équivalents d'oxyde d'argent sont réduits, et l'on a 1 équivalent d'acide phosphorique mêlé d'acide nitrique.

$$PO + 4\,(AgO,\ NO^5) = 4\,Ag + PO^5 + 4\,NO^5.$$

On obtient l'acide hypophosphoreux, soit en décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, soit en décomposant l'hypophosphite de plomb par l'acide sulfhydrique : on chasse l'excès de cet acide par un courant de gaz acide carbonique.

Dans les deux cas, la liqueur est filtrée et évaporée dans le vide en plaçant le vase qui la contient au-dessus d'une cuvette renfermant de l'acide sulfurique concentré. Il est sans usages.

L'acide hypophosphoreux, supposé sec, est composé de :

Phosphore. . .	80
Oxygène. . . .	20
	100

ACIDE PHOSPHATIQUE, P^3O^{13}.

Cet acide est constitué comme l'acide chlorochlorique, et pourrait recevoir une dénomination semblable : il se comporte de la même manière, en ce sens, qu'il ne produit pas de sels spéciaux, mais en même temps des phosphites et des phosphates. Ce motif ne serait pas cependant suffisant pour décider que ce n'est pas un acide simple, puisqu'on a vu que l'acide hyponitrique ne formait pas de sels particuliers, mais un mélange de nitrate et de nitrite, quoiqu'on lui assigne pour composition la formule P^3O^{13}, ce qui représente $PO^3 + 2\,PO^5$, ces rapports peuvent varier selon la température à laquelle il se pro-

Digitized by Google

duit: plus la température est basse, plus la proportion d'acide phosphoreux est considérable; plus elle est élevée, plus l'acide phosphorique domine.

Ses propriétés n'ont donc rien de particulier; elles sont celles de deux acides dont on peut le supposer composé et que nous avons décrites.

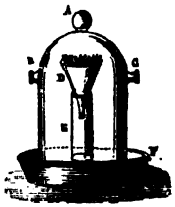


Fig. 111.

Cet acide résulte de la combustion spontanée et lente du phosphore à l'air humide. Pour l'obtenir on dispose un entonnoir D (*fig.* 111) sur une éprouvette à pied E, ou sur un flacon posé sur une capsule à fond plat ou une assiette F contenant de l'eau: on recouvre le tout d'une cloche A, ayant deux tubulures B et C en regard, que l'on ferme imparfaitement avec des bouchons de papier. Dans l'entonnoir on dispose quelques tubes de verre effilés par un bout, dans chacun desquels on introduit un bâton de phosphore. Par cette disposition la combustion ne s'opère que lentement, et la température ne peut pas s'élever au point de fondre et d'enflammer le phosphore. L'acide qui se forme produit des vapeurs qui, étant plus pesantes que l'air, tombent dans le vase destiné à recevoir l'acide qui se présente sous la forme d'un liquide sirupeux.

On emploie quelquefois cet acide dans les laboratoires, comme s'il n'était composé que d'acide phosphoreux.

OXYDE DE PHOSPHORE, P^2O = 7 2 ou 900.

L'oxyde de phosphore se présente sous deux états isomériques et forme un hydrate; cet oxyde a souvent été considéré comme hypothétique. Les travaux de M. Leverrier sur ce corps et ses modifications l'ont mis hors de doute : l'une d'elles est rouge, l'autre jaune.

OXYDE DE PHOSPHORE ROUGE.

L'oxyde de phosphore rouge est de la même couleur que le minium, un peu brun cependant quand il est en masse; les grains isolés paraissent d'un rouge vif; la poudre en est jaune; il est insipide et inodore. Chauffé à l'abri du contact de l'air et de l'oxygène, il supporte une température de + 300° sans éprouver d'altération : sa couleur devient seulement plus foncée; à + 400°, il se décompose en phosphore qui distille et en acide phosphorique :

$$5\ P^2O = 4\ P + PO^5.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il ne s'enflamme qu'à une température assez élevée pour qu'il se décompose : c'est donc probablement non pas l'oxyde de phosphore lui-même qui s'enflamme, mais le phosphore qui distille par suite de la décomposition.

L'air et l'oxygène secs sont sans action sur l'oxyde de phosphore à la température ordinaire : lorsqu'ils sont humides, il absorbe lentement l'oxygène, et répand une faible odeur d'hydrogène phosphoré, mais sans répandre de lueur dans l'obscurité, s'il n'est pas mêlé de phosphore.

L'oxyde de phosphore est insoluble dans l'eau, l'alcool, les huiles essentielles, le sulfure de carbone : on se sert de ce dernier dissolvant pour lui enlever le phosphore qui pourrait y être mêlé.

Le chlore le change en acide phosphorique et en perchlorure de phosphore.

$$P^2O + 5\,Cl = PO^5 + PCl^5.$$

L'acide sulfurique le transforme en acide phosphorique; il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide nitrique le change aussi en acide phosphorique. Les sels de peroxyde de fer le changent en acide phosphorique et sont réduits à l'état de sels de protoxyde. Lorsqu'on le mêle avec du chlorate de potasse, il détone si facilement, qu'il est dangereux de faire cette expérience.

On produit toujours une petite quantité d'oxyde de phosphore quand on brûle ce corps, soit pour préparer l'acide phosphorique, soit pour avoir le nitrogène : mais, lorsqu'on veut l'obtenir en quantité un peu notable, on fait passer un courant d'oxygène préparé par le chlorate de potasse dans une petite cornue A (*fig.* 112) à la surface de phosphore fondu sous l'eau dans une épouvette à pied B; la combustion s'y opère avec une flamme très-vive, quoique sous l'eau on obtient en même temps de l'acide phosphorique qui reste en dissolution et de l'oxyde de phosphore en flocons rouges. On continue l'opération tant que le phosphore n'a pas entièrement disparu. On refroidit l'eau : on jette sur un filtre, et on lave l'oxyde pour enlever l'acide phosphorique; mais il retient toujours un peu de phosphore, que l'on peut enlever par le sulfure de carbone.

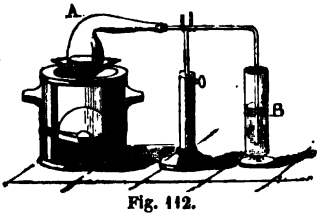


Fig. 112.

Pour le purifier, on peut le placer humide sous une cloche

Digitized by Google

dont l'air ne peut se renouveler que lentement : le phosphore le change en acide phosphorique que l'on enlève au moyen de lavages, quand il n'est plus lumineux dans l'obscurité. M. Beissenger le purifie en le faisant bouillir, soit avec l'acide iodique, soit avec l'iodate de soude et de l'acide sulfurique. Enfin on peut enlever le phosphore en séchant le mélange et le traitant par le sulfure de carbone mêlé d'alcool anhydre ou même seul.

OXYDE DE PHOSPHORE JAUNE.

Cet oxyde peut être anhydre ou hydraté; il diffère encore de l'oxyde rouge, qui est complétement indifférent, en ce qu'il peut se combiner avec les bases, à l'égard desquelles il joue le rôle d'un acide faible.

L'oxyde de phosphore absorbe le gaz ammoniac dont il perd une partie à l'air; le reste ne peut être enlevé qu'au moyen des acides.

Les oxydes faciles à réduire le changent en acide phosphorique et en phosphore, qui produisent un mélange de phosphate et de phosphure. Non-seulement il peut se combiner avec l'eau, mais encore il s'y dissout, ce qui donne un moyen facile de le séparer du phosphore qu'il contiendrait sans cela; l'hydrate d'oxyde jaune se change en cet oxyde anhydre lorsqu'on le dessèche, même à froid, dans le vide; il se présente alors sous forme de grains cristallins rouges. L'hydrate a pour formule : P^2O, 2 HO.

M. Leverrier a donné le procédé suivant pour préparer cette modification de l'oxyde de phosphore, procédé qui le lui avait fait découvrir en cherchant à obtenir un chlorure de phosphore autre que ceux connus, et qu'il pouvait espérer d'après les combinaisons déjà constatées du phosphore avec l'oxygène ; voici le procédé :

On dissout du phosphore avec du protochlorure de phosphore, dont la formule est PCl^3, dans un ballon qu'on laisse ouvert et que l'on expose à la lumière. Au bout d'un peu de temps il se produit à la surface de la liqueur une croûte blanchâtre, qui est un mélange d'acide phosphorique et phosphoreux, et sur les parois du vase une croûte jaune qui est une combinaison de 1 équivalent d'oxyde de phosphore avec 1 d'acide phosphorique; cette croûte jaune est aussi déposée à la surface du phosphore; on décante le liquide, et l'on traite la partie solide par l'eau, qui dissout cette combinaison et l'acide phosphorique libre, tandis que le phosphore reste seul. Sa dissolution est jaune; on la sépare du phosphore par décantation,

Digitized by Google

pour la chauffer à + 80°. L'oxyde se dépose en poudre jaune, qui est l'hydrate. Pour avoir l'oxyde anhydre, on le dessèche dans le vide.

Les deux modifications ont exactement la même composition, et contiennent :

Phosphore.	88,89
Oxygène.	11,11
	100,00

PHOSPHURE DE NITROGÈNE, PN^2 = 46 ou 760.

Le phosphure de nitrogène a été découvert par M. H. Rose : Davy l'avait obtenu; mais, ne l'ayant pas étudié, il l'avait confondu avec une autre combinaison. Ce composé est sous forme de poudre blanche, insipide, inodore, inaltérable à l'air, même quand on le chauffe; il n'est pas volatil, et, chauffé même au rouge, il n'éprouve qu'une combustion partielle, d'où il résulte de l'acide phosphorique qui préserve le reste en l'enveloppant. Beaucoup de métaux le décomposent à chaud et produisent des phosphures; aussi faut-il se garder de le chauffer dans des vases de platine, qui seraient inévitablement percés.

Le phosphure de nitrogène est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther: le chlore est sans action sur lui, même à la température rouge; l'hydrogène le décompose lentement au rouge, en s'emparant du nitrogène pour produire de l'ammoniaque pendant que le phosphore libre distille. L'acide nitrique le dissout et le change en acide phosphorique; il s'enflamme dans la vapeur d'acide nitrique, l'acide sulfurique l'oxyde aussi à chaud. L'acide sulfhydrique se combine avec lui, et donne un produit volatil dont les vapeurs cristallisent confusément en se condensant : ce produit jaune clair n'a pas été étudié.

Les dissolutions alcalines bouillantes le décomposent en dégageant de l'ammoniaque; les hydrates alcalins donnent le même résultat quand on les chauffe au rouge avec ce corps : il y a formation de phosphate; néanmoins les carbonates alcalins, dans cette même circonstance, ne dégagent pas d'ammoniaque, mais du gaz nitrogène et de l'acide carbonique; mêlé avec du nitrate de potasse, il détone fortement lorsqu'on chauffe au point de fondre. M. H. Rose a découvert en même temps un isomère de ce composé; cet isomère est noirâtre, mais présente la même composition.

Digitized by Google

Pour obtenir le phosphure de nitrogène, on chauffe au rouge, dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène parfaitement sec, du chlorure de phosphore ammoniacal, dont la formule est PCl^3, $5\,NH^3$: il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, du phosphure de nitrogène, puis un peu d'ammoniaque et de phosphore. Le produit est purifié en le traitant par l'eau qui enlève le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. Il est composé de :

Phosphore.	53,33
Nitrogène	46,67
	100,00

M. Gerhardt y a trouvé de l'hydrogène et du chlore; ce dernier corps n'aurait certainement pas échappé à M. H. Rose quand il en a fait l'analyse; il est possible que dans le composé examiné par M. Gerhardt il y eût une petite quantité d'une autre combinaison que l'on examinera plus loin.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE, PCl^3 = 138,5 ou 1729,1.

Le chlore a été combiné jusqu'ici seulement en deux proportions avec le phosphore : la première correspond à l'acide phosphoreux; l'autre, à l'acide phosphorique.

Le protochlorure de phosphore est un liquide incolore, d'une odeur particulière, très-vive et irritante; il répand d'épaisses fumées à l'air; sa densité est 1,45; il bout à + 78°. La densité de sa vapeur est 4,742, d'après le calcul; l'expérience a donné 4,85. Il ne rougit pas le papier de tournesol sec; il le rougit, si ce papier est humide. Ce phénomène dépend de l'action que l'eau exerce sur ce corps; en effet, si l'on verse du protochlorure de phosphore dans un verre contenant de l'eau, il tombe au fond, et les deux corps réagissent l'un sur l'autre; il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique; cette réaction constitue le meilleur procédé pour obtenir l'acide phosphoreux pur :

$$PCl^3 + 3\,HO = PO^3 + 3\,HCl.$$

Le protochlorure de phosphore dissout une assez grande proportion de phosphore; mais elle n'a pas été déterminée : on ne sait pas si c'est une combinaison particulière du phosphore avec le chlore, ou une simple dissolution : cependant, en raisonnant par analogie, cette dernière hypothèse est la plus probable; car, lorsqu'on traite par l'eau

Digitized by Google

ce liquide, dont les caractères extérieurs sont les mêmes que ceux du protochlorure de phosphore, on produit de l'acide phosphoreux, de l'acide chlorhydrique et du phosphore. On doit penser que, s'il y avait combinaison réelle, elle correspondrait à l'acide hypophosphoreux, PO, et aurait pour formule PCl; la réaction devrait donc être:

$$PCl + HO = PO + HCl.$$

En supposant même que ce fût un mélange quelconque de PCl avec PCl^3, on aurait un mélange correspondant de PO avec PO^3, et il n'y aurait pas de dépôt de phosphore.

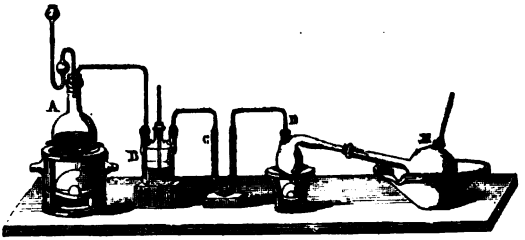


Fig. 113.

Pour préparer le protochlorure de phosphore, on monte un appareil composé d'un ballon A (*fig.* 113), d'où l'on fait dégager du chlore qui passe dans un flacon laveur B, de là dans un tube en U, *c*, contenant du chlorure de calcium ou de la ponce humectée d'acide sulfurique, pour dessécher le gaz qui arrive dans une petite cornue tubulée D, contenant du sable sur lequel est placé le phosphore que l'on maintient en ébullition pour qu'il ne se produise pas de perchlorure : le sable est destiné seulement à prévenir la rupture de la cornue; ce qui a souvent lieu par suite de la grande élévation de température produite par la combinaison.

Le protochlorure, qui est volatil, distille dans un ballon tubulé E, qu'il faut avoir soin de refroidir pour condenser les vapeurs.

Le protochlorure de phosphore est composé de :

Phosphore.	23,13
Chlore.	76,87
	100,00

PERCHLORURE DE PHOSPHORE, PCl^5 = 209,5 ou 261,6.

Le perchlorure de phosphore est solide, blanc, cristallin; son odeur, très-irritante, est sensiblement la même que celle du protochlorure; la vapeur affecte vivement les yeux; il est fusible à une température voisine de + 148°, qui est celle de son ébullition. Ses

Digitized by Google

réactions sont du même ordre que celles du protochlorure ; l'eau, en le décomposant, produit de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique. Pendant la réaction, les phénomènes sont les mêmes que ceux produits par le protochlorure ; mais la chaleur est assez forte pour volatiliser de l'eau et de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 5\,HO = PO^5 + 5\,HCl.]$$

On peut employer cette réaction pour obtenir l'acide phosphorique La densité de la vapeur de perchlorure de phosphore est 3,65. M. Cahours a remarqué une grande différence dans cette densité observée aux diverses températures, ce qui est une conséquence naturelle ; mais en même temps il a vu qu'elle ne variait plus sensiblement à partir de +290°.

Lorsqu'on le fait fondre avec du soufre, on obtient un produit liquide, incolore transparent, que l'on ne purifie qu'avec peine ; il bout à +100°, selon M. Gladstone ; il a pour formule : $PCl^5\,S^4$.

L'acide sulfureux peut former indirectement une combinaison qui a pour formule PCl^5, $2\,SO^2$, et que l'on obtient par la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur le protochlorure de phosphore, ou même en faisant agir le gaz sulfureux sur le perchlorure. C'est un liquide incolore, dont l'odeur est très-pénétrante et dont la densité est 1,67, qui bout à +100° environ, et que l'eau décompose en donnant des acides phosphorique, sulfureux et chlorhydrique. L'iode le colore en rouge ; le perchlorure de phosphore le dissout en grande quantité, et l'on peut alors faire cristalliser ce chlorure, qui prend la forme de tables ou prismes très-aplatis, à base carrée.

M. H. Rose, qui a obtenu ce composé, en a produit un second en le mettant en contact avec un excès d'acide sulfureux, qui a produit un corps pareil en apparence, ayant les mêmes propriétés, mais qui a pour composition PCl^5, $3\,SO^2$.

L'acide sulfurique donne, avec le perchlorure, un composé représenté par PCl^5, SO^3, qui se forme quand on fait passer de la vapeur de perchlorure sur du sulfate de mercure à chaud ; et par l'action directe de l'acide sulfurique anhydre sur le perchlorure on en obtient un représenté par PCl^5, $2\,SO^3$. Les liquides incolores qui résultent de ces deux opérations sont décomposés par l'eau, et donnent des acides phosphorique, sulfurique et chlorhydrique.

L'acide phosphorique anhydre se combine avec le perchlorure, et donne un liquide incolore représenté par PCl^5, PO^5.

D'autres acides se combinent de même avec lui, nécessairement

Digitized by Google

quand ils sont anhydres, comme les précédents, puisque l'eau décompose tous ces produits, et donnent des composés non encore étudiés.

On peut remplacer dans ce corps une partie du chlore par une quantité correspondante d'oxygène. M Wurtz a observé que la vapeur d'eau, à la température ordinaire, était décomposée par le perchlorure de phosphore, auquel elle enlève 2 équivalents de chlore en y substituant 2 équivalents d'oxygène :

$$PCl^5 + 2\,HO = PCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

Ce produit, nommé *chloroxyde de phosphore*, est un liquide incolore, dont l'odeur est la même que celle du perchlorure; il répand des fumées à l'air : sa densité est 1,7 ; l'eau le décompose comme le perchlorure.

Sérullas avait déjà obtenu un composé du même ordre par l'action de l'acide sulfhydrique sur le perchlorure :

$$PCl^5 + 2\,HS = PCl^3S^2 + 2\,HCl.$$

Ce corps, désigné par le nom de *chlorosulfure de phosphore*, est un liquide jaunâtre, qui perd sa couleur quand on le chauffe. Sa densité est plus grande que celle de l'eau, qui ne le décompose pas; mis en contact avec les bases, il se décompose en donnant des sulfophosphates et des chlorures, de l'oxygène se substituant à tout le chlore de la manière suivante :

$$PCl^3S^2 + 6\,RO = PO^3S^2,\ 3\,RO + 3\,RCl.$$

L'acide sulfophosphorique qui se produit est tribasique, comme l'acide phosphorique ordinaire.

M. H. Rose a obtenu, par l'action de l'hydrogène phosphoré dans du chlorure de soufre, un liquide jaune, sirupeux, représenté par PS^{10}, Cl^4.

Le gaz ammoniac donne avec le perchlorure un composé dans lequel 2 équivalents de chlore sont encore éliminés par 2 équivalents d'amidogène NH^2, qui, on se le rappelle, se comporte comme un radical, de même que dans les réactions précédentes il y a formation de 2 équivalents d'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 2\,NH^3 = PCl^3\,2\,NH^2 + 2\,HCl.$$

Comme on le voit dans toutes ces combinaisons, on trouve la formule du protochlorure de phosphore PCl^3 unie à 2 équivalents d'un autre corps. En considérant la constitution de la vapeur de perchlorure de phosphore, qui pour 1 volume contient $\frac{1}{8}$ de vapeur de

Digitized by Google

phosphore combiné avec 1 $\frac{1}{4}$ volume de chlore, ce qui s'écarte des lois de combinaison des gaz et des vapeurs, M. Cahours a pensé qu'il devait être constitué, non pas ainsi, PCl^5, mais de la même manière que ces dernières combinaisons, c'est-à-dire que l'on devait le regarder comme résultant de l'union de volumes égaux de vapeurs de protochlorure de phosphore et de chlore sans condensation, et de noter PCl^3, Cl^2, comme on note PCl^3, $2\,SO^2$, $2\,SO^3$, $2\,PO^5$, $2\,NH^3$, etc.

La tendance du perchlorure de phosphore à céder 2 équivalents de chlore en présence des corps qui contiennent de l'hydrogène en fait un réactif précieux pour obtenir des combinaisons nouvelles avec les corps organiques, auxquels il enlève de l'hydrogène en y substituant du chlore.

Le perchlorure de phosphore s'obtient de la même manière que le protochlorure, en faisant passer sur le phosphore ou sur son protochlorure non chauffé un excès de chlore. Il est composé de :

Phosphore.	19,11
Chlore.	80,89
	100,00

PROTOBROMURE DE PHOSPHORE, PBr^3 = 266,9 ou 3400.

Le protobromure de phosphore est un liquide jaunâtre, qui est volatil, fumant, que l'eau décompose en acides phosphoreux et bromhydrique. Soumis à un froid de —15°, il reste liquide. Il dissout du phosphore sans se solidifier. On l'obtient directement par l'action du brome sur un excès de phosphore, et l'on distille ; il est composé de :

Phosphore.	11,76
Brome.	88,24
	100,00

PERBROMURE DE PHOSPHORE, PBr^5 = 391,5 ou 5400.

Ce composé est solide, jaune, fumant, fusible. Par le refroidissement le liquide, qui est rouge, cristallise : si on le volatilise, les vapeurs, en se condensant, cristallisent aussi en aiguilles confuses. L'eau le décompose avec dégagement de chaleur, en produisant de l'acide phosphorique et de l'acide bromhydrique.

Digitized by Google

On le prépare en faisant agir un excès de brome sur du phosphore; il est composé de :

Phosphore.	7,41
Brome.	92,59
	100,00.

IODURES DE PHOSPHORE.

On connaît un grand nombre de combinaisons entre ces deux corps : elles sont toutes obtenues directement, ou mieux en traitant par le sulfure de carbone des mélanges de phosphore et d'iode. Gay-Lussac, qui les a reconnues le premier, employait l'action directe. Tous ces iodures sont solides, cristallisables, surtout par leur dissolution dans le sulfure de carbone, qui offre ainsi le moyen de les purifier.

L'eau les décompose en donnant toujours naissance à de l'acide iodhydrique, qui ne peut être obtenu facilement à l'état de gaz que de cette manière. On a pu former les composés PI^2, P^2I^5, PI^4, et PI^5; mais les combinaisons PI^2 et PI^5 sont seules stables : le premier fond à $+110°$; le second, à $+55°$.

FLUORURE DE PHOSPHORE, PFl^3 = 86 ou 706,29.

Le fluorure de phosphore a été obtenu par H. Davy en chauffant dans un vase de platine un mélange de phosphore et de fluorure de plomb. C'est un liquide incolore, fumant, combustible, que l'eau décompose en acides phosphoreux et fluorhydrique. Le vase de platine est toujours attaqué par le phosphore.

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

Le phosphore et le soufre semblent s'unir en toutes proportions, mais cependant on connaît un grand nombre de ces combinaisons en proportions définies, dont quelques-unes correspondent à celles qu'il forme avec l'oxygène : on peut les représenter par les formules suivantes :

$$P^2S,\ P^3S^2,\ PS,\ PS^3,\ PS^5,\ PS^{12}.$$

Les corps P^3S^2 et PS^{12} n'ont pas d'analogues parmi les composés oxygénés. P^3S^2 est le résultat de la combinaison du sous-sulfure P^2S avec le protosulfure PS à équivalents égaux.

Digitized by Google

On les obtient, soit en broyant sous l'eau des mélanges de soufre et de phosphore dans les proportions convenables, ce qui offre du danger, car il peut y avoir déflagration, soit en fondant le phosphore sous l'eau en y ajoutant par petites portions le soufre en quantité proportionnée, d'après le composé que l'on veut obtenir.

SOUS-SULFURE, P^2S = 80 ou 1,000.

Le sous-sulfure de phosphore est un liquide huileux, incolore, fumant à l'air, lumineux dans l'obscurité, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, un peu soluble dans les huiles fixes et les essences, lentement décomposable dans l'eau bouillante, et donnant de l'acide phosphorique, de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène. Les alcalis le décomposent en formant des phosphates et des sulfures.

Chauffé avec un sulfure métallique, il éprouve un changement isomérique; il devient solide, cristallin, rouge, inflammable au contact de l'air.

PROTOSULFURE, PS = 48 ou 600.

Le protoclorure de phosphore est un liquide jaune clair, huileux, d'une odeur semblable à celle du chlorure de soufre, lumineux dans l'obscurité, s'enflammant même à une douce chaleur. Au contact des corps poreux, il s'enflamme à froid : on peut le faire cristalliser dans un mélange réfrigérant : à l'air humide il donne un mélange d'acides sulfurique et phosphorique; mais il se conserve dans l'eau privée d'air.

Berzélius, à qui l'on doit presque tout ce que l'on sait de ces combinaisons, a observé que, si on le place dans un flacon sec imparfaitement bouché et exposé à l'air sec, il se produit de l'acide phosphoreux et une combinaison d'acide phosphorique et sulfurique anhydres avec l'oxyde de phosphore; lorsque la réaction est terminée, si l'on traite la matière par l'eau, on dissout les acides, et l'oxyde de phosphore se sépare à l'état d'hydrate jaune. Berzélius recommande ce procédé pour la préparation de l'oxyde.

Pour le préparer, on opère comme pour le sous-sulfure ; il est composé de :

Phosphore.	66,67
Soufre.	33,33
	100,00

Digitized by Google

Ce sulfure produit, de la même manière que le précédent, un isomère solide, rouge.

Tous ces sulfures sont combustibles, souvent détonants. Lorsqu'on met un excès de soufre ou de phosphore, ils se dissolvent à chaud dans le sulfure sans lui faire perdre sa liquidité; mais, par le refroidissement, le corps en excès cristallise. Ainsi, lorsqu'au composé P^2S on ajoute du phosphore et qu'on chauffe sous l'eau, il se dissout et cristallise régulièrement en dodécaèdres par le refroidissement; si, au contraire, on ajoute du soufre à la combinaison PS^{12} et que l'on chauffe sous l'eau, le soufre cristallise aussi par l'abaissement de la température.

Quelques-unes de ces combinaisons sont plus combustibles que le phosphore lui-même, et toutes doivent être préparées et touchées avec de grandes précautions. Elles n'ont d'ailleurs aucune application, si ce n'est dans les laboratoires.

ARSENIC, As = 75 ou 937,5. 1 litre de sa vapeur pèse 6s,7327.

L'arsenic a longtemps été classé parmi les métaux, comme le tellure, ces deux corps en présentant tous les caractères extérieurs. L'arsenic est en effet solide, gris d'acier, possédant un éclat métallique très-vif dans la cassure fraîche, ou quand on le conserve à l'abri du contact de l'air, dans un flacon exactement rempli d'eau distillée que l'on a fait bouillir, et en maintenant le flacon parfaitement bouché. Au contact de l'air, cet éclat disparaît promptement; la surface noircit par suite d'une oxydation superficielle. Sa densité est de 5,8; il n'est pas transparent; il est inodore, insipide, insoluble dans l'eau. Tous ces caractères dénotent donc un métal. Il est facile à pulvériser, comme le bismuth et l'antimoine; mais ses propriétés chimiques, et surtout les combinaisons qu'il forme, ont une si grande analogie avec celles du phosphore et le rapprochent tellement de lui, qu'il est impossible de ne pas le ranger à la suite de ce corps; ils sont évidemment de la même famille. On le trouve dans la nature à l'état natif, mais surtout combiné avec le soufre et quelques métaux, tels que le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre; il était connu du temps d'Aristote, mais en combinaison. Schrœder l'obtint le premier à l'état métallique en 1649.

L'arsenic, chauffé au rouge sombre, en vase clos, se réduit en vapeurs sans fondre préalablement : cette propriété n'appartient pas

Digitized by Google

seulement à ce corps; on peut cependant le fondre, mais il faut qu'il soit soumis à une pression supérieure à celle de l'atmosphère. M. Cloëz se sert pour cela d'un tube de fer qu'il double intérieurement en verre, en glissant dans un bout de canon de fusil un tube de verre vert, qu'il effile aux deux bouts et qu'il chauffe ensuite au rouge : le verre se ramollit, et la dilatation de l'air qu'il renferme le fait adhérer comme un vernis dans l'intérieur du tube, qui offre les avantages d'un tube de porcelaine sans en avoir les inconvénients. Cette sublimation avant la fusion, et par conséquent l'ébullition, ne dépend que de la tension de sa vapeur. Ainsi l'on a vu que l'eau, même à l'état de glace, se réduisait en vapeur sans se liquéfier, et la plupart des corps solides ou liquides sont dans le même cas, et produisent des vapeurs sans fondre et sans bouillir. Si l'on met de l'iode ou du camphre au fond de flacons un peu grands que l'on bouche hermétiquement, on ne tarde pas à voir les parois des vases garnies de cristaux plus ou moins abondants de ces substances qui se sont réduites en vapeurs dont la condensation s'est opérée ensuite par place : ce n'est donc pas une propriété spéciale et caractérisque de l'arsenic, qui d'ailleurs commence à se volatiliser à + 180°.

Ce phénomène de sublimation sans fusion peut facilement se vérifier par une expérience fort simple. On introduit dans un tube de verre fermé par l'une de ses extrémités quelques fragments d'arsenic; puis on effile l'autre extrémité sans la boucher (*fig.* 114). On chauffe alors l'arsenic, qui ne tarde pas à produire des vapeurs incolores et invisibles, qui vont se condenser dans la partie froide du tube la plus voisine, en y produisant un enduit miroitant, très-éclatant, sous forme d'un anneau plus ou moins large, dont l'intérieur présente des cristaux brillants dans lesquels on reconnaît la forme de tétraèdres et de rhomboèdres.

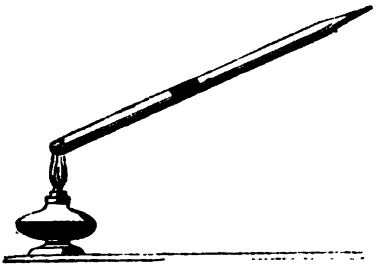


Fig. 114.

Lorsque les vapeurs d'arsenic se répandent dans l'air, elles ont une odeur alliacée beaucoup plus prononcée que celle du phosphore et vraiment caractéristique. On obtient facilement ce résultat en jetant des traces d'arsenic sur un charbon rouge; ce qui produit en même temps une fumée blanche, due à sa combustion : c'est de l'acide arsénieux; il brûle dans l'oxygène avec une flamme bleue.

Digitized by Google

La densité de la vapeur d'arsenic est 10,37. Lorsqu'on veut volatiliser une quantité un peu considérable d'arsenic, on le reduit en poudre grossière, et on le mêle avec un peu de charbon dans une cornue de grès que l'on place dans un fourneau à réverbère, sans employer le dôme; on ferme imparfaitement la cornue au moyen d'un bouchon percé d'un trou de petit diamètre pour empêcher l'accès de l'air, et l'on chauffe seulement le fond de la cornue pour que les vapeurs puissent se condenser à la partie supérieure et dans le col; si l'on mettait le dôme, on pourrait craindre que, la condensation s'opérant seulement dans le col, il ne finît par être obstrué : la tension de la vapeur causerait la rupture de la cornue, et les vapeurs se répandraient dans l'air, ce qui serait gravement dangereux.

Lorsque la sublimation est achevée, on retire le feu; on enlève le bouchon percé pour le remplacer par un autre qui ne le soit pas, et on laisse refroidir lentement. Pour en retirer l'arsenic, il faut nécessairement casser la cornue. La chaleur spécifique de l'arsenic est, selon M. Regnault, 0,081. Lorsqu'on chauffe l'arsenic au rouge dans une cornue de porcelaine qui en est remplie, il acquiert un éclat plus vif, et sa densité s'élève à 5,959; selon M. Guibourt, ce serait alors un cas d'isomérie du même genre que celle qui est présentée par le phosphore.

Il se combine facilement avec la plupart des corps non métalliques; avec le chlore il y a incandescence. Il se combine aussi à chaud avec un grand nombre de métaux. L'arsenic n'exerce une action vénéneuse, quand on l'introduit dans l'estomac d'un animal, qu'après un temps assez long. On peut croire, d'après cela, que cette action ne se produit que parce qu'il passe à l'état d'acide arsenieux.

On extrait l'arsenic métallique en grand en traitant l'acide arsenieux impur au moyen de charbon mélangé de limaille de fer et de chaux, ou mieux en chauffant du mispickel, qui est un sulfoarseniure de fer, sans qu'il soit nécessaire d'y rien ajouter. Ces matières sont introduites dans des cylindres de terre disposés à côté les uns des autres dans un fourneau de galère. Dans quelques usines on se sert de cornues qui sont lutées avec soin : on y adapte des récipients en terre, au moyen de cylindres en tôle, simplement roulée, qui pénètrent dans la cornue et dans le récipient; on lute les joints. Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on retire les cylindres de tôle dans lesquels la plus grande partie de l'arsenic s'est condensé; on n'a besoin que de dérouler la tôle pour en retirer l'arsenic.

L'arsenic est employé dans les arts à la préparation des miroirs

Digitized by Google

de télescope. L'arsenic natif est vendu dans le commerce sous le nom de *mort aux mouches*, pour la destruction des mouches et autres insectes; cet usage présente quelque danger.

HYDRURE D'ARSENIC.

L'hydrure d'arsenic a été obtenu d'abord par H. Davy : c'est un corps solide, brunâtre, terne, floconneux ou pulvérulent, plus pesant que l'eau, peu volatil; il ne brûle au contact de l'air qu'en le chauffant au rouge.

H. Davy l'a obtenu en décomposant l'eau par la pile et en plaçant au pôle négatif un morceau d'arsenic métallique. MM. Gay-Lusac et Thénard l'ont préparé au moyen d'une lame de zinc plongée dans une dissolution étendue d'acide arsenieux dans l'acide chlorhydrique; enfin, quand on traite par l'eau l'arseniure de potasium, on obtient de l'hydrure d'arsenic et en même temps de l'hydrogène arséniqué.

HYDROGÈNE ARSÉNIQUÉ, $AsH^3 = 78$ ou 975. 1lit, pèse 3gr, 5005.

L'hydrogène arséniqué est un gaz incolore, d'une odeur alliacée nauséabonde : sa densité est 2,695; à la température de — 30°, il se liquéfie; il est inflammable et brûle avec une flamme blanchâtre, qui produit de l'eau et de l'acide arsenieux. Si le vase est étroit ou que l'air n'arrive pas en quantité suffisante, l'hydrogène brûle seul, et l'arsenic se dépose en poudre noire. La chaleur seule le décompose en hydrogène et arsenic. Cette propriété et la précédente servent à reconnaître la présence de l'arsenic, même en quantité extrêmement petite, dans les cas d'empoisonnement : l'électricité le décompose.

L'eau dissout une petite quantité de ce gaz sans altération, si elle ne contient pas d'air; mais, si elle est aérée, il se décompose rapidement : l'hydrogène se combine avec l'oxygène de cet air; l'arsenic se dépose. Lorsque ce gaz humide est renfermé dans un flacon imparfaitement bouché, le même phénomène se produit, et l'arsenic, en se déposant sur le verre, y forme un enduit miroitant qui y adhère.

Le chlore le décompose instantanément, avec production de chaleur et de lumière. Il faut faire passer le chlore bulle à bulle dans l'hydrogène arséniqué, pour éviter tout danger. Dans ce cas, il se forme de l'hydrure d'arsenic et de l'acide chlorhydrique. Si l'on faisait passer l'hydrogène arséniqué dans le chlore, on aurait du chlorure d'arsenic

Digitized by Google

et de l'acide chlorhydrique; mais il arrive quelquefois que la première bulle de gaz ne s'enflamme pas; il faut alors renoncer à en faire passer une seconde, et à plus forte raison davantage, parce que l'inflammation produirait, au moment où l'on s'y attendrait le moins, une détonation qui ferait éclater l'éprouvette. Le brome et l'iode le décomposent de même.

Le soufre, le phosphore, le décomposent à la température de + 150°. Le soufre produit de l'acide sulfhydrique et du sulfure d'arsenic. Les métaux alcalins, l'étain, et probablement beaucoup d'autres métaux, le décomposent à chaud en dégageant l'hydrogène et en se combinant avec l'arsenic. Il ne se combine pas avec les bases, mais il réagit comme l'hydrogène phosphoré sur quelques dissolutions métalliques dont il réduit les métaux; souvent il se produit de l'acide arsénique et de l'eau, quelquefois de l'eau seulement : l'arsenic se dépose alors avec le métal.

Ce gaz est des plus vénéneux. Gehlen, habile chimiste allemand, mourut après neuf jours des plus cruelles souffrances pour en avoir respiré des traces, en cherchant à vérifier si son appareil ne perdait pas : la préparation de l'hydrogène arséniqué doit donc être faite avec les plus grandes précautions, puisque la plus petite fuite de l'appareil pourrait causer la mort.

Pour préparer ce gaz, on décompose l'arseniure d'étain par l'acide chlorhydrique, qui produit en même temps du protochlorure d'étain et de l'hydrogène arséniqué :

$$Sn^3As + 3\,HCl = AsH + 3\,SnCl.$$

On l'obtient plus facilement au moyen de l'arseniure de zinc, que l'on prépare en chauffant, dans une cornue de grès, un mélange de zinc en grenailles et d'arsenic en poudre à parties égales : on traite cet arseniure par 3 parties d'eau et 1 d'acide sulfurique. On a du sulfate de zinc et de l'hydrogène arséniqué. L'appareil est le même que pour l'hydrogène sulfuré :

$$Zn^3As + 3\,(SO^3HO) = AsH^3 + 3\,(ZnO, SO^3).$$

Ce gaz se produit toutes les fois que l'on met la dissolution d'une combinaison oxygénée de l'arsenic en présence de l'hydrogène naissant.

Quel que soit le procédé que l'on emploie, le gaz est toujours mêlé d'hydrogène libre, comme il arrive pour l'hydrogène phosphoré; il est donc nécessaire, quand on veut en faire l'analyse, de déterminer la proportion du mélange en absorbant l'hydrogène arséniqué par

Digitized by Google

une dissolution de nitrate d'argent qui ne laisse que l'hydrogène que l'on peut mesurer.

L'analyse de ce gaz a montré que 1 volume d'hydrogène arséniqué contient 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ de volume de vapeur d'arsenic; son équivalent est représenté par 4 volumes, provenant de 1 de vapeur d'arsenic et 6 d'hydrogène, ou 1 équivalent d'arsenic et 3 d'hydrogène; il est représenté par AsH^3, formule semblable à celle de l'ammoniaque NH^3 et de l'hydrogène phosphoré PH^3. Sa composition, en poids, est donc :

Hydrogène.	3,84
Arsenic.	96,16
	100,00

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

OXYDE D'ARSENIC, SAs^2O? = 164 ou 2050.

L'arsenic exposé à l'air se recouvre d'une pellicule très-mince, d'un gris noirâtre, que l'on suppose être un oxyde d'arsenic d'une composition pareille à celle de l'oxyde de phosphore; lorsqu'on le chauffe, il se change en arsenic et acide arsenieux : quelques chimistes pensent que ce n'est qu'un simple mélange de ces deux corps, dont la séparation par la chaleur n'est que le résultat de la différence de leurs volatilités.

L'analyse pourrait seule décider entre ces deux opinions; en effet, si c'est un oxyde de la formule As^2O, on aurait, par l'action de la chaleur, la réaction suivante :

$$3\,(As^2\,O) = 2\,As + AsO^3.$$

Mais la couche de cette matière à la surface de l'arsenic est tellement mince qu'il est impossible de la séparer sans enlever un peu d'arsenic en même temps, et que l'arsenic mis en poudre impalpable ne peut être assez fin pour n'avoir que le double de l'épaisseur de cette couche : aussi l'analyse n'a-t-elle pas jusqu'ici pu résoudre la question.

Digitized by Google

ACIDE ARSENIEUX, AsO^3 = 99 ou 1237,5.

L'acide arsenieux est souvent désigné dans le commerce par les noms d'*arsenic, arsenic blanc, mort aux rats*. On le trouve quelquefois dans la nature, accompagnant les minerais d'arseniures métalliques. C'est un corps solide, blanc; il est inodore; sa saveur est nauséabonde et âcre; il excite la salivation; on peut l'obtenir sous forme de cristaux tétraèdres et octaèdres, ou en poudre, ou bien en masse vitreuse, transparente, alors un peu jaunâtre; il perd sa transparence à la longue, et devient progressivement opaque de la surface au centre. Sa densité n'est pas la même dans les deux cas : selon M. Guibourg, celle de l'acide vitreux est 3,7385, et celle de l'acide opaque 2,699. Ce sont deux états isomériques sous lesquels il n'a pas la même solubilité dans l'eau, qui dissout, selon M. Bussy, trois fois plus d'acide vitreux que d'acide opaque. Lorsqu'on broie l'acide arsenieux vitreux, il perd de sa solubilité. Sous l'influence de l'eau, l'acide opaque tend à passer à l'état d'acide vitreux à chaud, et l'acide vitreux en dissolution passe à l'état d'acide opaque par le froid. Ce sont ces modifications plus ou moins complètes qui ont empêché pendant longtemps de déterminer le degré de solubilité de cet acide, puisqu'il variait selon son état.

L'acide arsenieux est beaucoup plus soluble dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau que dans l'eau elle-même, qui n'en prend que 11 pour 100 à la température de + 100°, et l'abandonne en grande partie par le refroidissement, sous forme d'octaèdres réguliers.

M. H. Rose a fait une observation remarquable sur les acides arsenieux vitreux et opaque. Ces acides sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid dans l'acide chlorhydrique; et, pendant le refroidissement, ils cristallisent comme dans la dissolution aqueuse sous la forme d'octaèdres, mais avec cette différence : si c'est de l'acide vitreux qui est en dissolution, chaque cristal, en se formant, dégage une vive lumière; tandis que ceux obtenus par la dissolution de l'acide opaque n'en dégagent pas. Lorsqu'on frotte avec une baguette le fond d'une capsule dans laquelle cet acide a cristallisé, pour en détacher les cristaux, la baguette frottant sur l'eau-mère qui humecte les parois produit des traces lumineuses, visibles même à la lumière diffuse; il en est de même des cristaux produits par la dissolution d'acide vitreux, c'est-à-dire que, si on les redissout dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau, ils ne dégagent plus de lumière en se produisant.

Digitized by Google

Il est évident, d'après ces faits, que l'acide vitreux ne change pas d'état par sa dissolution dans l'acide chlorhydrique, et que le changement ne s'opère qu'au moment de la cristallisation. Leurs chaleurs spécifiques comparatives n'ont pas été déterminées; mais elles doivent être différentes, car l'acide vitreux retient de la chaleur latente.

L'acide arsenieux est en outre un corps dimorphe. Il arrive souvent que celui qui résulte du grillage des minerais arsenicaux affecte la forme d'aiguilles prismatiques flexibles, qui ont été observées par M. Wœhler, et qui se produisent aussi, comme je l'ai remarqué, dans le col des cornues pendant la préparation de l'arseniure de zinc.

M. Pasteur a observé en outre que, si l'on ajoute de l'eau à une dissolution de potasse saturée d'acide arsenieux à + 100°, l'acide arsenieux se précipite sous forme de petits prismes droits à base rhomboïdale.

L'acide arsenieux est volatil à une température inférieure à la chaleur rouge, sans fondre préalablement; mais, si on le chauffe dans un tube fermé à la lampe, il fond en un liquide transparent. La densité de sa vapeur, déterminée par M. Mitscherlich, est 13,85. Ses vapeurs sont inodores; mais, quand on le projette sur un charbon ou sur une plaque de fer rouge, l'odeur alliacée se manifeste : ce qui provient de ce qu'alors une portion de l'acide est réduite à l'état d'arsenic par le charbon ou le fer. Lorsque le récipient dans lequel les vapeurs se condensent est fortement chauffé, l'acide arsenieux devient vitreux; s'il est peu échauffé, l'acide, en se condensant, cristallise; enfin, si le récipient est d'une grande capacité et froid, il se présente sous forme de poudre blanche cristalline.

L'oxygène et l'air n'ont d'action sur l'acide arsenieux ni à chaud ni à froid; l'hydrogène, surtout à l'état naissant, le réduit. Le charbon le réduit aussi à chaud; le fer et le zinc, de même.

L'ammoniaque le dissout sans se combiner avec lui.

L'acide nitrique le transforme en acide arsénique : l'acide chlorhydrique concentré, bouillant, le change en chlorure d'arsenic volatil :

$$AsO^3 + 3\,HCl = AsCl^3 + 3\,HO.$$

L'eau régale le change en acide arsénique plus facilement que ne fait l'acide nitrique seul.

M. Schofhautl a trouvé, par l'analyse, que de petits cristaux tabulaires blancs, provenant du grillage d'une pyrite de cuivre arsenical, étaient composés de 1 équivalent d'acide arsenieux et de 1 d'acide sulfurique, en faisant abstraction de petites quantités d'oxyde métal-

Digitized by Google

lique qui s'y trouvaient, et que l'on doit représenter par la formule AsO^3, SO^3.

L'acide arsenieux est un poison d'une grande énergie, mais dont heureusement la présence est facile à constater par des procédés qui seront décrits à la fin de cet article.

M. Thenard a trouvé, par la combustion d'un poids déterminé d'arsenic dans un excès de gaz oxygène, en mesurant ensuite exactement le gaz restant, que l'acide arsenieux est composé de :

Arsenic.	75,76
Oxygène.	24,24
	100,00

ce qui correspond à 1 volume de vapeur d'arsenic et 3 d'oxygène.

L'acide arsenieux se produit en grand par le grillage du mispickel, des minerais de nickel, de cobalt, d'étain, de cuivre; on transforme ainsi l'arsenic des arseniures en acide arsenieux qui se volatilise, et que l'on recueille au moyen de chambres de condensation placées à la suite ou au-dessus des fours à réverbère qui servent à ce grillage, et que nous décrirons en parlant de ces opérations métallurgiques.

L'acide arsenieux produit se dépose dans les chambres sous forme d'une poudre jaunâtre que l'industrie désigne sous le nom d'*arsenic en farine*. C'est de l'acide arsenieux impur, tellement léger que les ouvriers courent de grands dangers en le ramassant, malgré les précautions qu'on leur fait prendre (1).

Cet acide arsenieux est impur; il est mélangé de poussières provenant des minerais et des cendres du foyer; on le purifie par sublimation, en le transformant en acide arsenieux vitreux. L'opération se fait dans des chaudières de fonte de 66 centimètres, surmontées de manchons en fonte ou en tôle du même diamètre et d'une hauteur double, terminés par des cônes tronqués sur lesquels on ajuste un tuyau de tôle de 1 décimètre de diamètre, qui pénètre dans une chambre de condensation pour éviter les pertes et le danger pour les ouvriers.

L'acide arsenieux est employé dans les arts et pour quelques préparations pharmaceutiques : il existe en petite quantité dans quelques sources d'eaux minérales qui lui doivent probablement en grande partie leurs propriétés.

(1) On a fait sur ces ouvriers une remarque assez importante, c'est que les aliments gras, huileux, sont pour eux une sorte de préservatif des accidents qui peuvent résulter de leur travail.

Digitized by Google

Dans les arts il sert principalement à la préparation de quelques couleurs : les verts de Scheele, de Schweinfurt, etc. ; on l'emploie aussi en petite quantité pour le raffinage du verre, et en beaucoup plus grande proportion pour la fabrication de l'émail.

Dans l'agriculture, on s'en sert quelquefois pour le chaulage du blé.

On l'emploie pour la destruction des rats et des souris, en le mélangeant avec des noix pilées, des amandes, de la farine, du saindoux ou du suif : il ne faut pas employer une trop grande quantité d'acide arsenieux, dont la saveur, désagréable et âcre, les éloigne promptement. Les proportions suivantes réussissent bien ; on prend :

1000 de suif ;
1000 de farine ;
100 d'acide arsenieux ;
10 de noir de fumée.

On fait fondre le suif, et l'on y ajoute les matières en opérant un mélange intime, que l'on aromatise avec des traces d'essence d'anis, pour en faire des boulettes.

Pour la conservation des peaux des animaux destinées aux collections d'histoire naturelle, on prépare un savon arsenical avec les proportions suivantes :

Acide arsenieux en poudre. . . .	320	ou	100
Carbonate de potasse sec.	120	—	36
Eau distillée.	320	—	»
Savon marbré.	320	—	100
Chaux vive en poudre.	40	—	12
Camphre en poudre.	10	—	15

On commence par chauffer dans une capsule de porcelaine, d'une capacité au moins double du mélange total, l'eau, le carbonate de potasse et l'acide arsenieux ; on chauffe pour former l'arsenite de potasse ; on agite pour favoriser la réaction. Lorsque la dissolution est achevée, on y ajoute le savon râpé, après avoir ôté le vase du feu ; on agite, et dès que la dissolution est opérée, on met la chaux et le camphre, pulvérisé au moyen de l'alcool, et l'on broie sur une pierre avec la molette.

Pour s'en servir, on le délaye dans deux fois son poids d'eau pour en frotter l'intérieur des peaux.

A Buenos-Ayres, les peaux de bœufs qui y arrivent en quantité pour l'exportation sont préservées des insectes en les trempant dans

Digitized by Google

une eau qui marque 4° au pèse-sel, et qui contient pour 1000 grammes :

Chlorure de sodium. . . .	7,75
Chlorure de potassium. . .	
Chlorure de magnésium. .	
Chlorure de calcium. . . .	
Sulfate de potasse.	
Sulfate de chaux.	
Carbonate de chaux. . . .	
Acide arsénieux.	8,50
	16,25

Cette eau est placée dans de grandes auges, sur la voie publique ; ce qui a produit souvent des empoisonnements de matelots et de chevaux. Lorsque les peaux y sont restées pendant quelques jours, on les retire et les fait sécher pour les embarquer.

Son emploi en médecine est assez restreint ; et l'on ne doit s'en servir qu'avec les plus grands ménagements. Dans certaines affections intermittentes on en fait prendre de 3 à 5 centigrammes en 24 heures : on l'a employé avec succès dans le traitement des fièvres intermittentes paludéennes. MM. Fuster et Gisbal ont obtenu des résultats satisfaisants de son application pour les fièvres intermittentes invétérées ; mais, en général, l'action est moins prompte et moins sûre que par le sulfate de quinine.

On s'en sert à dose assez forte pour le traitement de quelques maladies des moutons.

On l'emploie également dans le traitement des maladies scrofuleuses, des affections vénériennes dans lesquelles les glandes ou les os sont attaqués, et pour des tumeurs cancéreuses et quelques maladies de la peau.

On en prépare des pilules d'après la formule suivante du Codex :

Acide arsenieux porphyrisé.	5 centigrammes.
Poivre noir en poudre.	60
Gomme arabique.	10

On ajoute la quantité d'eau nécessaire pour faire la pâte ; ces quantités doivent faire 12 pilules.

La poudre escarotique du père Côme, destinée à ronger ou détruire les chairs des plaies cancéreuses, est composée de :

Digitized by Google

Acide arsenieux.	1
Sang-dragon.	2
Cinabre (sulfure de mercure).	2

Toutes ces substances sont porphyrisées ; on en fait une pâte avec de l'eau.

On prépare aussi une pommade en mêlant :

Acide arsenieux porphyrisé. . . .	1
Axonge.	8

Pour le liniment de Swediaur, on se sert des mêmes proportions, en remplaçant seulement l'axonge par de l'huile d'olive.

On l'emploie aussi à dose assez forte pour le traitement de certaines maladies des moutons qui résistent à tous autres remèdes.

On l'emploie encore sous forme de cigarettes, mais à l'état d'arséniate de soude.

ACIDE ARSÉNIQUE, $AsO^5 = 115$ ou 1437,5.

L'acide arsénique était connu à l'état de combinaison depuis longtemps, lorsque Scheele obtint cet acide libre. On le trouve dans la nature combiné avec quelques bases, la chaux, les oxydes de fer, de cuivre, de cobalt, de plomb, etc.

L'acide arsénique est solide, blanc, inodore. M. Mitscherlich l'a obtenu en gros cristaux dans une dissolution de consistance sirupeuse : il est très-soluble dans l'eau, et même déliquescent ; sa saveur est fortement acide, âcre et caustique ; il paraît plus vénéneux que l'acide arsenieux ; ce qui tient probablement à ce qu'étant plus soluble, son action est plus immédiate ; il rougit le tournesol comme tous les acides énergiques.

On peut l'obtenir anhydre en le chauffant un peu au-dessous de la chaleur rouge : à cette température il se décompose en partie en acide arsenieux et oxygène, le reste se sublime sans décomposition. L'hydrogène et le carbone le réduisent à chaud. Le soufre le décompose. L'acide sulfureux le réduit seulement à l'état d'acide arsenieux, lentement à la température ordinaire et rapidement à + 100°. L'acide sulfhydrique le transforme lentement en sulfure, tandis qu'il réagit immédiatement sur l'acide arsenieux ; c'est pourquoi, si l'on veut constater la présence de l'arsenic par ce réactif, et qu'il n'y ait pas de réaction immédiate, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux ou un sulfite pour le ramener à l'état d'acide arsenieux, et

Digitized by Google

l'on fait agir de nouveau l'acide sulfhydrique, qui produit immédiatement un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

L'acide arsénique forme des sels stables avec les alcalis ; l'acide arsenieux, au contraire, peut aussi en produire, mais ils se décomposent facilement. L'arséniate d'argent, qui est insoluble, est rouge-brique, et l'on se sert de ce caractère pour confirmer la présence de l'arsenic.

L'acide arsénique se prépare en traitant l'acide arsenieux en poudre par trois fois son poids d'acide nitrique, auquel on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, dans une cornue de verre à laquelle on adapte un ballon tubulé, muni d'un long tube qui arrive dans la cheminée : on chauffe doucement tant qu'il y a réaction. Dès que les vapeurs rutilantes cessent de se former, on peut conduire l'opération plus rapidement, et sans crainte, jusqu'à ce que le liquide de la cornue soit en consistance sirupeuse ; on achève de l'évaporer dans une cornue de porcelaine, pour chasser l'acide nitrique excédant, ainsi que l'acide chlorhydrique, qui ne sert qu'à rendre l'opération plus facile en dissolvant l'acide arsenieux. Cet acide n'est employé que dans les laboratoires : en médecine il ne sert que combiné avec la soude. Il est composé de :

Arsenic.	65,22
Oxygène.	34,78
	100,00

CHLORURE D'ARSENIC, $AsCl^3$ = 181,5 ou 2267,2.

Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, épais, fumant à l'air, très-vénéneux et dangereux à respirer : il bout à + 132°, et n'est pas solidifié par un froid de — 29° ; la densité de sa vapeur est 6,3. Il est inaltérable à l'air sec ; l'eau le décompose en acides arsenieux et chlorhydrique.

M. H. Rose a combiné ce chlorure à l'ammoniaque sèche : le produit a pour composition $7\ NH^3, AsCl^3$. Le même chimiste a produit deux combinaisons avec le bichlorure de soufre : les formules de ces composés sont $AsCl^3, 2\ SCl$, et $AsCl^3, 3\ SCl$, en traitant par le chlore les sulfures d'arsenic représentés par les formules AsS^2 et AsS^3. Ces deux corps sont des liquides bruns ; ils sont décomposés par l'eau de la même manière que leur composants.

Le chlorure d'arsenic s'obtient en faisant passer un courant de gaz de chlore sec sur de l'arsenic métallique en poudre. L'appareil est le

Digitized by Google

même que celui qui sert à la préparation des chlorures de phosphore (*fig.* 113). La cornue D est remplacée, ainsi que le ballon E, par un tube disposé en allonge (*fig.* 115) DE, terminé par un tube qui plonge dans une éprouvette à pied F, entourée de glace ou de mélange réfrigérant. On chauffe l'arsenic au moyen d'une lampe à alcool : il y a incandescence, même sans qu'il soit nécessaire de chauffer ; le chlorure qui se volatilise se condense ensuite dans l'éprouvette. Il contient un excès de chlore qui le colore en jaune : on le purifie en le distillant sur de l'arsenic en poudre. On l'obtient aussi en mélangeant l'acide arsenieux avec du chlorure de sodium dans une cornue tubulée ; on y ajoute de l'acide sulfurique : l'acide chlorhydrique naissant réagit sur l'acide arsenieux ; il se forme de l'eau et du sulfate de soude qui restent dans la cornue, tandis que le chlorure d'arsenic distille : il est nécessaire d'employer l'acide sulfurique monohydraté, pour que le chlorure soit anhydre.

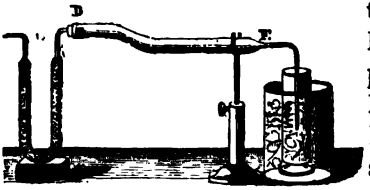


Fig. 115.

On l'obtenait dans le principe en distillant un mélange d'arsenic et de chlorure de mercure HgCl (*sublimé corrosif*). Il faut 3 équivalents de chlorure de mercure et 1 d'arsenic ; le mercure devient libre : $As + 3HgCl = AsCl^3 + 3Hg$. Si l'on remplace le sublimé corrosif par le sous-chlorure Hg^2Cl, on a pour résultat un chloroarséniure de mercure brun, volatil, qui est représenté par la formule Hg^2ClAs.

Le chlorure d'arsenic est composé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 6 de chlore, et, en poids, de :

Arsenic.	41,35
Chlore.	58,65
	100,00

BROMURE D'ARSENIC, $AsBr^3 = 309,9$ ou 3937,5.

Le bromure d'arsenic a été obtenu par Sérullas : il est solide, cristallisable en aiguilles prismatiques ; il fond à + 20° et bout à + 220°. L'eau le décompose entièrement, si on en met une grande quantité, en acides arsenieux et bromhydrique ; si l'on ne met que peu d'eau, il se forme de l'acide bromhydrique et un produit cristal-

Digitized by Google

lin, nacré, composé de bromure d'arsenic et d'acide arsenieux qui n'a pas été analysé.

On obtient le bromure d'arsenic directement, lorsqu'on met l'arsenic en contact avec le brome : la réaction est très-vive ; il y a dégagement de chaleur et de lumière ; et l'on doit ajouter successivement l'arsenic en poudre par petites fractions, puis l'on distille. Il est composé de :

Arsenic.	25,16
Brome.	74,84
	100,00

IODURE D'ARSENIC, $AsI^3 = 450$ ou 5695,5.

L'iodure d'arsenic est solide : il cristallise en lames d'un rouge pourpre, brillantes ; il est fusible, volatil presque sans décomposition ; il est entièrement soluble dans une grande quantité d'eau ; et, de même que le bromure, si l'on n'emploie que peu d'eau, on obtient de l'acide iodhydrique et un produit nacré blanc, qui est une combinaison hydratée d'iodure d'arsenic et d'acide arsenieux. L'alcool le dissout, mais il y a décomposition en divers produits non connus.

On obtient l'iodure d'arsenic en distillant un mélange de 1 d'arsenic et de 3 d'iode : on chauffe, la combinaison a lieu, et la matière fond. La distillation que l'on opère ensuite le purifie de l'excès d'arsenic qui reste dans la cornue. Il est composé de :

Arsenic.	16,67
Iode.	83,33
	100,00

FLUORURE D'ARSENIC, $AsFl^3 = 129$ ou 1643,79.

Le fluorure d'arsenic est liquide, incolore, volatil ; il répand des fumées à l'air ; sa densité est 2,73 ; il bout à + 63° ; l'eau le décompose en acides arsenieux et fluorhydrique, ou en acide fluorhydrique et une combinaison de fluorure d'arsenic et d'acide arsenieux ; il attaque fortement le verre. Il est extrêmement vénéneux : la moindre goutte produit sur la peau une brûlure ; il se forme une cloche, puis une escarre ; ces brûlures sont très-difficiles à guérir. Il se combine avec le gaz ammoniac.

Digitized by Google

On le prépare en traitant un mélange de fluorure de calcium et d'acide arsenieux par l'acide sulfurique dans un appareil en plomb ou en platine. Il est composé de :

Arsenic.	57,29
Fluor.	42,71
	100,00

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

On rencontre dans la nature deux sulfures d'arsenic, mais on en connaît un plus grand nombre qui sont obtenus artificiellement.

SULFURE NOIR, As^6S = 466 ou 5825.

Ce sulfure est solide, brun-noirâtre, très-combustible; il s'enflamme à + 100°; la chaleur le décompose; il se forme du sulfure AsS^2 qui se sublime, de l'arsenic métallique et un autre sulfure.

On le prépare en traitant le sulfure AsS^2 par une dissolution de potasse concentrée et bouillante; il est composé de :

Arsenic.	96,57
Soufre.	3,43
	100,00

BISULFURE D'ARSENIC, RÉALGAR, AsS^2 = 107 ou 1337,5.

Le réalgar se trouve fréquemment dans la nature, quelquefois en assez grandes masses, d'un beau rouge vif, quelquefois cristallisées, en Chine, en Hongrie, en Transylvanie, en Natolie; associé à la pyrite de fer, dans la dolomie du Saint-Gothard, dans les terrains primitifs volcaniques, etc.; sa poussière est jaune-orangé. En Chine, on le taille en coupes dans lesquelles on met du vinaigre ou du jus de citron le soir, et le lendemain on mêle le liquide avec de l'eau pour le boire; il agit alors comme émétique et purgatif.

Le réalgar est solide, fusible, volatil; sa densité est 3,523; il se combine avec les sulfures alcalins, fonctionnant comme un sulfacide pour produire des sulfosels. Lorsqu'on le traite par une dissolution bouillante de potasse, il se décompose en donnant du sulfure noir d'arsenic, de l'arsénite de potasse et du sulfoarseniure de potassium : ces deux derniers produits restent en dissolution; chauffé au contact de

Digitized by Google

l'air, il donne de l'acide sulfureux et de l'acide arsenieux ; l'acide nitrique et l'eau régale le décomposent.

On prépare artificiellement le réalgar en chauffant à vase clos un mélange convenable d'arsenic métallique et de soufre, ou d'acide arsenieux, de soufre et de charbon qui sert à réduire l'acide arsenieux, et enfin en distillant un mélange du sulfure AsS^3 avec de l'arsenic.

On se sert de ce sulfure en peinture : il ne doit jamais être mélangé avec le blanc de plomb, le jaune de chrome, etc., qui seraient noircis ; il sert aussi pour la teinture en impression. Dans le Levant, on en fait une pommade dépilatoire. Les feux blancs, nommés *feux indiens* dans la pyrotechnie, sont composés de :

Nitrate de potasse. . . .	24
Soufre.	7
Réalgar.	2

Le bisulfure d'arsenic est composé de :

Arsenic.	70,17
Soufre.	29,83
	100,00

TRISULFURE D'ARSENIC, ou ACIDE SULFARSENIEUX, ou ORPIMENT, AsS^2 = 123 ou 1537,5.

L'orpiment se trouve aussi dans la nature, rarement cristallisé régulièrement, mais souvent en masses lamelleuses brillantes, jaunes, se séparant en lames flexibles ; il est souvent mêlé de réalgar et quelquefois d'acide arsenieux. On le trouve en Perse, en Chine, etc.

L'orpiment est fusible, volatil ; sa densité est de 3,45. On peut le distiller en vase clos sans qu'il éprouve d'altération; lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle en donnant, comme le précédent, de l'acide sulfureux et de l'acide arsenieux : l'acide nitrique et l'eau régale le décomposent aussi. Il se combine facilement avec les sulfures alcalins ; c'est un sulfacide énergique, analogue à l'acide arsenieux par sa composition. Les dissolutions d'alcalis caustiques bouillantes le décomposent partiellement en produisant un arsénite et un sulfarseniure on sulfarsénite ; il se dissout dans l'ammoniaque sans réaction apparente. La même action se produit avec les carbonates alcalins, l'acide carbonique se dégage.

On l'obtient artificiellement par la voie sèche en distillant un

Digitized by Google

mélange à proportions convenables d'arsenic et de soufre, ou d'acide arsenieux, de soufre et de charbon; et par voie humide en traitant par un courant de gaz acide sulfhydrique une dissolution d'acide arsenieux dans l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. L'orpiment artificiel a pour densité 3,64; il contient toujours un peu d'acide arsenieux.

L'orpiment obtenu par voie humide est un peu soluble dans l'eau; mais cependant, comme il ne l'est qu'à peine, il n'est pas alors aussi vénéneux que l'acide arsenieux. On a proposé l'emploi de l'acide sulfhydrique dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsenieux; mais on préfère se servir d'hydrate de sesquioxyde de fer ou de magnésie, dont l'action est plus certaine.

L'orpiment sert, dans le Levant, à préparer une pommade dépilatoire; dans la peinture on n'emploie que l'orpiment naturel, et de préférence celui qui vient de la Perse : on le nomme *orpin jaune;* celui qui est obtenu artificiellement ne sert qu'en teinture, et pour préparer les cuves d'indigo à froid.

L'orpiment est composé, en poids, de :

Arsenic.	60,98
Soufre.	39,02
	100,00

Dans les arts, on ne prépare que le réalgar et l'orpiment. Pour l'orpiment, on se sert du même appareil que pour la purification de l'acide arsenieux : on place dans la cornue un mélange de 3 $\frac{1}{2}$ quintaux d'acide arsenieuximpur et de $\frac{1}{2}$ quintal de fleur de soufre; on voit, d'après la composition de ce sulfure, qu'il faudrait employer 2 $\frac{1}{2}$ quintaux d'acide arsenieux et un peu plus de $\frac{1}{2}$ quintal de soufre : aussi l'orpiment obtenu par le mélange employé contient-il presque autant d'acide arsenieux que d'orpiment.

Dans quelques usines on le prépare en distillant dans des cornues disposées des deux côtés d'un fourneau de galère un mélange de pyrite arsenicale ou mispickel, exposée longtemps à l'air, et de pyrite de fer; on remplit les cornues aux deux tiers seulement. Les cornues doivent être recouvertes d'un lut épais et solide, pour qu'elles résistent mieux; elles s'adaptent à des récipients portant plusieurs trous par lesquels les gaz peuvent se dégager.

Le réalgar s'obtient dans ces cornues, et par des mélanges semblables, mais avec des proportions convenables; on chauffe lentement d'abord, puis on soutient le feu pendant huit heures. Le réalgar

Digitized by Google

obtenu contient toujours une certaine quantité d'orpiment. Quand l'appareil est refroidi, on détache les récipients, et l'on sépare autant que possible l'orpiment, que l'on fait servir à une opération postérieure; le réalgar est ensuite purifié au moyen de la fusion dans des chaudières de fonte. On enlève les crasses qui viennent en dessus, puis on le coule dans des espèces de lingotières de tôle, munies de couvercles que l'on pose dessus dès que la coulée est opérée, pour empêcher la combustion du sulfure.

Toutes ces opérations sont très-dangereuses pour les ouvriers, bien qu'ils prennent la précaution de mettre un mouchoir humide devant le nez et la bouche.

PENTASULFURE D'ARSENIC ou ACIDE SULFARSÉNIQUE, AsS^5 = 155 ou 1937,5.

Ce sulfure ressemble au précédent : sa couleur est cependant d'un jaune plus clair; il est fusible, et prend, lorsqu'il est fondu, une teinte rougeâtre; il est volatil; le produit de sa distillation, qui s'opère sans décomposition, est d'un rouge un peu brunâtre, sans apparence de cristaux; par le refroidissement, la masse devient transparente et d'un jaune rougeâtre. Lorsqu'on le traite par l'alcool bouillant, sans qu'il ait été fondu, on dissout une partie du soufre qui cristallise par le refroidissement, et le sulfure prend une nuance jaune plus foncée. Il rougit le papier de tournesol quand on l'expose à un courant de vapeur d'eau bouillante, et il rougit de même la teinture bouillante, qui redevient bleue par le refroidissement. Chauffé au contact de l'air, il se comporte comme les sulfures précédents.

L'acide sulfarsénique se dissout lorsqu'on le fait chauffer dans de l'eau contenant des alcalis en dissolution; l'ammoniaque concentrée le dissout sans altération, mais, quand elle est étendue d'eau, une portion du soufre se sépare. Il chasse l'acide carbonique des carbonates et l'acide sulfhydrique des sulfhydrates, d'autant plus facilement que les liqueurs sont plus concentrées; il se comporte donc comme un acide bien caractérisé, et il produit des sulfoarseniures, ou mieux des sulfarséniates.

Pour le préparer, on traite une dissolution concentrée d'acide arsénique, ou mieux d'arséniate de potasse par l'acide sulfhydrique. Dans ce dernier cas, on obtient une dissolution de sulfarséniate de

Digitized by Google

potasse que l'on décompose par l'acide chlorhydrique; le sulfure d'arsenic se dépose en poudre jaune.

$$(KS)^2,AsS^5 + 2HCl = 2KCl + 2HS + AsS^5.$$

L'acide sulfarsénique est composé de :

Arsenic. . . .	48,3
Soufre.	51,7

PERSULFURE D'ARSENIC, AsS^{18} = 363 ou 4,537.5.

Ce sulfure cristallise en paillettes jaunes, brillantes, facilement fusibles : Berzélius l'a obtenu en traitant par l'alcool une dissolution neutre et bouillante très-concentrée de sulfarséniate de potasse ou de soude. On filtre et l'on distille de manière à recueillir les $\frac{2}{3}$ de l'alcool employé; par le refroidissement, le sulfure cristallise : les cristaux retiennent toujours un peu de sulfure alcalin; on les reçoit sur un filtre; la liqueur laisse déposer des cristaux rougeâtres par l'évaporation; c'est probablement du réalgar. Ce sulfure se comporte d'ailleurs à chaud, au contact de l'air, comme les autres sulfures; il est composé de :

Arsenic. . . .	20,61
Soufre.	79,39
	100,00

SÉLÉNIURE D'ARSENIC.

Lorsqu'on dissout de l'arsenic métallique en poudre, dans du sélénium fondu, les deux corps se combinent et donnent un produit brun qui est du séléniure d'arsenic; il est moins volatil que l'arsenic et le sélénium, ce qui permet de le séparer de celui des deux corps dont on a employé un excès : il est fusible; en refroidissant il donne une masse brune, miroitante, dont la cassure vitreuse est brillante. L'analyse n'en a pas été faite.

PHOSPHURE D'ARSENIC.

Le phosphure d'arsenic est noir, brillant, cassant, très-oxydable au contact de l'air, et ne peut être conservé que sous l'eau. Pour le préparer, on chauffe dans une petite cornue de verre un mélange

Digitized by Google

d'arsenic en poudre et de phosphore. On ne connaît pas sa composition exacte.

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES EMPOISONNEMENTS.

Toutes les combinaisons arsénicales sont vénéneuses; mais l'acide arsenieux est l'une des plus actives, et malheureusement il est souvent employé comme poison. Il est rare que les suites ne soient pas mortelles, si on lui laisse le temps de passer dans la circulation; mais, si l'accident est tout à fait récent, on peut espérer sauver le malade, qu'il faut avant tout faire vomir pour le débarrasser de la plus grande partie de la matière. Il faut ensuite lui faire prendre du peroxyde de fer hydraté, ou mieux de la magnésie caustique; l'un et l'autre doivent être en suspension dans l'eau, et la magnésie ne pas avoir été calcinée à une température trop élevée, parce que, dans ce cas, elle aurait beaucoup moins d'efficacité. Ces oxydes se combinent avec l'acide arsenieux, qui a pu rester dans l'estomac; ils produisent des arsénites insolubles, qui ne peuvent agir sur l'économie animale. Cependant on doit toujours avoir encore recours aux vomissements.

La recherche de l'acide arsenieux est facile, parce que l'ensemble de ses propriétés le caractérisent si nettement qu'on ne peut pas s'y tromper.

Lorsqu'on le trouve en nature dans l'estomac, on n'a qu'à le soumettre directement aux essais convenables.

Si on le met sur un charbon rouge il produit des fumées blanches qui auront une odeur d'ail très-prononcée; si on le mêle avec du charbon, et qu'on le chauffe dans un tube fermé par une de ses extrémités, on voit un anneau métallique se produire dans la partie froide du tube, comme c'est décrit (*fig.* 114). Ce produit mis sur un charbon rouge donne les fumées blanches avec odeur d'ail. Si l'on coupe le tube au-dessous de l'anneau, et qu'on chauffe le dépôt en tenant le tube incliné (*fig.* 116), il s'établit un courant d'air qui, en passant sur l'anneau d'arsenic A, qui est fortement chauffé, le transforme en acide arsenieux qui se volatilise et se condense en B, sous forme de petits cristaux blancs. Il est facile, en mêlant cet acide arsenieux avec du charbon, de le réduire de nouveau en anneau métallique que l'on traite par l'eau régale

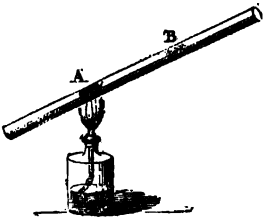


Fig. 116.

Digitized by Google

qui le dissout complétement. Le résidu de la dissolution, évaporée pour chasser l'eau régale, est très-soluble dans l'eau, déliquescent; c'est de l'acide arsénique que l'on sature avec de l'ammoniaque, pour y ajouter du nitrate d'argent: on doit obtenir un dépôt rouge-brique d'arséniate d'argent.

L'acide arsénieux résultant de la combustion dans le tube peut être dissous dans l'acide chlorhydrique; puis, traitant une partie de cette dissolution par l'acide sulfhydrique, il se forme un précipité jaune d'orpiment, soluble dans l'ammoniaque. Ce sulfure peut aussi être décomposé dans un tube fermé par un bout; pour cela on doit le mêler avec un peu de chaux et de charbon : on reproduit ainsi l'arsenic métallique.

L'autre partie de la dissolution arsenieuse peut être traitée par un sel de cuivre ammoniacal : on doit avoir un précipité vert pistache d'arsénite de cuivre ou vert de Scheele.

Les taches arsénicales disparaissent au moyen des hypochlorites, qui les dissolvent.

Mais, lorsque l'acide arsenieux ou le composé arsénical n'est pas visible, et qu'il a été absorbé par les organes dont il est impossible de le séparer mécaniquement, il faut les détruire de la manière la plus absolue; car ils pourraient donner des résultats qui causeraient des erreurs très-graves, surtout lorsqu'il s'agit d'une condamnation capitale.

Souvent, dans ce cas, la quantité d'arsenic est si faible qu'on est dans la nécessité de le transformer en hydrogène arséniqué, qui permet d'en reconnaître des traces en se fondant sur la propriété que présente ce gaz de se décomposer par la chaleur, ou de ne brûler qu'incomplétement lorsque l'air n'est pas en quantité suffisante : dans ce cas, l'hydrogène brûle seul, et l'arsenic se dépose. A cet effet, on se sert d'un appareil imaginé par M. Marsh, et qui sera décrit plus loin.

Plusieurs procédés ont été pratiqués successivement pour obtenir la combustion des organes suspectés. Nous ne parlerons que des derniers, qui ont été définitivement adoptés.

MM. Flandin et Danger chauffent les organes avec le quart de leur poids d'acide sulfurique, parfaitement pur et concentré, dans une cornue de verre, dans laquelle on a passé préalablement de l'eau distillée afin d'en mouiller les parois. On adapte un récipient à la cornue, pour recueillir les produits arsenicaux susceptibles de se volatiliser, lorsque, étant arrivé à la fin de l'opération, on chauffe pour

Digitized by Google

distiller l'excès d'acide sulfurique. En effet les organes peuvent contenir du chlorure de sodium, qui pendant l'action de l'acide peut produire du chlorure d'arsenic qui se volatilise : on recherche ensuite l'arsenic dans ce liquide.

Le résidu contenu dans la cornue est un charbon noir, friable; on traite la matière pulvérisée par l'acide nitrique pur, auquel on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; on transforme ainsi l'arsenic en acide arsénique; on évapore le liquide à siccité, et l'on reprend par l'eau.

Ce procédé est le meilleur lorsque les matières organiques ne sont pas trop abondantes, et c'est celui dont on se sert presque toujours.

Mais si les matières à traiter sont trop volumineuses, ou si elles contiennent une grande quantité de graisse, on se sert du procédé suivant, qui a été proposé par MM. Malaguti et Sarzeaud. Les matières à examiner sont traitées par l'eau régale, dans une cornue de verre dont la capacité doit être double du volume du mélange : par l'action de la chaleur, l'eau régale fait passer l'arsenic à l'état de chlorure, qui distille avec l'eau et passe dans le récipient.

C'est avec les produits de l'une ou l'autre de ces réactions que l'on obtient l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh.

L'appareil de Marsh est fondé sur cette propriété des acides arsenieux et arsénique, d'être réduits à l'état d'arsenic métallique par l'hydrogène naissant, de se combiner avec lui en produisant de l'eau et de l'hydrogène arséniqué; sur la propriété que présente ce gaz de ne laisser brûler que l'hydrogène lorsque l'on intercepte l'air, l'arsenic se déposant sur l'obturateur, qui est froid, sous forme d'une tache brune miroitante; et sur cette autre propriété, que, par la chaleur rouge, l'hydrogène arséniqué se dédouble en hydrogène qui se dégage et arsenic qui se dépose : de telle sorte que, si l'on fait passer le gaz par un tube de verre d'un petit diamètre, et qu'on le chauffe sur une certaine longueur, soit avec une lampe, soit au moyen de quelques charbons, la décomposition s'opère, et l'arsenic entraîné par l'hydrogène se dépose sous forme d'un anneau sur la partie froide du tube.

L'appareil primitif de Marsh laissant beaucoup à désirer, l'Académie des sciences a été chargée de lui donner les dispositions qui pouvaient offrir le plus de garanties. C'est le seul qu'il soit nécessaire de décrire; cependant il est bon de connaître le point de départ.

Digitized by Google

Marsh se servait d'un flacon à tubulure A (*fig.* 117), dans lequel il introduisait du zinc et de l'eau distillée. A la tubulure B était adapté un tube courbé à angle droit et effilé en D, et au col C, un tube droit à entonnoir, par lequel il versait l'acide sulfurique pur. Lorsque le gaz, en se dégageant, avait chassé tout l'air du flacon, il introduisait la matière à expérimenter par le tube à entonnoir, et enflammait le gaz au bout du tube D. Comprimant alors la flamme au moyen d'une soucoupe ou d'une capsule de porcelaine, l'arsenic, s'il y en avait, se déposait en taches, si l'on avait soin de changer souvent la position de la capsule. Si l'on ne changeait pas souvent le point de contact avec la flamme, il s'échaufferait assez pour volatiliser l'arsenic. L'opération terminée, il fallait recueillir les taches, pour opérer les réactions que nous avons énumérées.

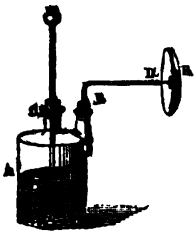


Fig. 117.

Cette manière d'opérer était défectueuse, car on pouvait toujours craindre de perdre au moins une partie du produit.

La sensibilité de ce procédé est telle que l'on peut rendre appréciable l'arsenic dans un liquide, quand bien même il n'en contiendrait qu'un millionième.

Quel que soit l'appareil que l'on emploie, celui qui vient d'être décrit ou celui adopté par l'Académie des sciences, il faut, avant de procéder à l'expérience dans toutes ces phases, pour la carbonisation des matières comme pour le dégagement du gaz, qu'aucune des substances dont on se sert ne contienne d'arsenic, car l'acide sulfurique du commerce et le zinc en contiennent souvent; il est donc nécessaire de vérifier si ces matières en sont parfaitement exemptes.

L'appareil de l'Institut est composé d'un flacon à large ouverture A (*fig.* 118), dont la capacité est proportionnée au volume du liquide à essayer; ce liquide doit en occuper les $\frac{4}{5}$. On met dans le flacon des lames de zinc pur et de l'eau distillée. L'ouverture du flacon est fermée par un bouchon percé de deux trous, par l'un desquels on fait pénétrer un

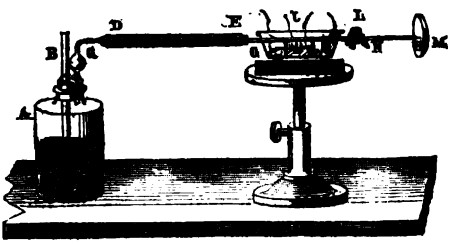


Fig. 118.

Digitized by Google

tube droit B, qui doit plonger un peu dans la liqueur ; il doit avoir un diamètre de 1 centimètre ; son ouverture inférieure est en biais : c'est par ce tube que l'on introduit le liquide suspecté : à l'autre ouverture du bouchon, l'on fixe un tube courbé C, auquel on a soufflé une boule destinée à condenser l'eau entraînée ; ce tube est ajusté à un autre DE, de 1 $\frac{1}{2}$ centimètre environ de diamètre, qui est rempli d'asbeste non tassée, destinée à retenir l'eau qui ne s'est pas condensée dans la boule. On place en E un bouchon portant un tube étroit GH, effilé en H. Ce tube est d'un petit diamètre et en verre vert.

Lorsque l'appareil est disposé, on introduit un peu d'acide sulfurique par le tube B, afin d'opérer un dégagement d'hydrogène assez abondant pour chasser complétement l'air de l'appareil. On dispose sous le tube GH un petit fourneau en tôle J, au-dessous de la partie antérieure de ce tube, autour de laquelle on a enroulé en spirale un mince ruban de clinquant qui protége le verre contre l'action des charbons et l'empêche de se déformer ; on place un écran L qui garantit le reste du tube de l'action de la chaleur. Il faut attendre, pour chauffer le tube, que l'air soit entièrement expulsé, sans quoi il y aurait un mélange tonnant, et par suite une explosion ; on allume en même temps le gaz à l'extrémité effilée.

On fait dégager le gaz hydrogène seul pendant quelques temps pour s'assurer de la pureté des matières que l'on emploie ; il ne doit pas faire la plus légère tache sur la soucoupe M, ni laisser d'anneau N au delà de l'écran. Lorsque cette vérification est faite, on introduit la liqueur à examiner dans le flacon par le tube vertical B, et ensuite on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu d'eau, afin de ne pas laisser ralentir le dégagement de gaz, sans cependant qu'il soit assez fort pour que la flamme ait plus d'un demi-centimètre de longueur.

S'il y a de l'arsenic ou quelque métal dans la liqueur suspecte, le dégagement de gaz est plus rapide ; s'il c'est de l'arsenic, il se forme un dépôt annulaire, miroitant, métallique en N, et la flamme contre laquelle on applique la soucoupe y laisse déposer des taches noires.

Le dépôt annulaire et les taches sont prises, lorsque l'expérience est terminée, pour les soumettre aux divers essais que nous avons indiqués.

Ces recherches doivent être faites non-seulement sur les organes, estomac, foie, rate, etc., mais en outre sur les matières vomies, les selles, les urines, et les aliments que l'on a trouvés dans l'estomac et

Digitized by Google

ceux qui ont pu rester. D'une part, les liquides exprimés de ces matières sont concentrés, puis on les carbonise comme les organes; de l'autre part, on carbonise les matières dont on a exprimé les liquides.

L'antimoine donnerait aussi des taches et un anneau, dans ce genre de traitement; il est important de distinguer nettement si c'est de l'antimoine ou de l'arsenic : l'antimoine chauffé dans le tube ouvert se change en un produit blanc moins volatif que l'acide arsenieux placé sur un charbon rouge; il donne aussi un peu de fumée blanche, mais elle est inodore. Les taches antimoniales ne disparaissent que très-lentement par les dissolutions étendues d'hypochlorites. L'acide nitrique les change en un produit blanc insoluble, c'est pourquoi l'on soumet ces matières aux nombreux essais que nous avons cités, et qui servent de preuve par leur ensemble. L'expert chargé de cet examen ne doit omettre aucune de ces réactions, et montrer comparativement au tribunal les résultats obtenus avec les réactifs seuls et avec les matières suspectes dans lesquelles il peut trouver quelquefois de l'antimoine avec l'arsenic, si l'on a employé l'émétique (tartrate de potasse et d'antimoine) pour provoquer des vomissements.

Digitized by Google

MÉTAUX.

Les métaux sont beaucoup plus nombreux que les métalloïdes, et présentent souvent de grandes différences dans leurs propriétés tant chimiques que physiques ; mais aucun d'eux n'existe à l'état de gaz ; tous sont solides à la température ordinaire, excepté le mercure. Les caractères qui les distinguent des métalloïdes ne sont pas tellement absolus qu'il n'y ait pas souvent lieu de douter si tel corps doit être rangé dans l'une de ces catégories plutôt que dans l'autre ; ainsi Berzélius range le sélénium dans les métaux, et cependant il offre un des caractères qu'ils ne présentent jamais, la transparence sous une certaine épaisseur ; d'un autre côté, on range l'arsenic, par exemple, en général dans les métalloïdes, et cependant il offre une opacité absolue et cet éclat particulier que l'on nomme *éclat métallique*. L'hydrogène, qui est gazeux, transparent, offre donc par là les caractères métalloïdes les mieux tranchés sous le rapport physique, et cependant, par ses propriétés chimiques, sa place serait certainement voisine du manganèse et du fer.

La séparation des corps simples en ces deux classes est donc arbitraire jusqu'à un certain point : elle est consacrée par l'usage. On trouve en général les métaux à l'état de combinaison dans la nature ; cependant on trouve quelques-uns d'entre eux à l'état de pureté, ce que l'on nomme à l'état natif : ce ne sont que ceux donc les affinités ont le moins d'énergie, tels que l'or, le platine, et tous les métaux qui l'accompagnent ordinairement, l'argent, le mercure et le cuivre.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES MÉTAUX.

Les caractères généraux qui distinguent les métaux sont surtout les caractères physiques suivants :

1° Ils sont tous plus ou moins bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, tandis que les métalloïdes sont tous, au contraire, plus ou moins mauvais conducteurs. Le charbon cependant, lorsqu'il a été maintenu pendant quelque temps à une température très-élevée, devient très-bon conducteur, et l'on a vu qu'alors on pouvait s'en servir pour faire un des éléments des piles de Bunzen.

La faculté conductrice relative des métaux pour l'électricité a été

Digitized by Google

recherchée par différents physiciens, qui ont exprimé leur pouvoir par des nombres qui ne s'accordent pas complétement, ce qui doit tenir aux différences d'état d'agrégation, et aux modes d'expérimentation suivis par chacun d'eux.

H. Davy a déterminé ses nombres avec des fils de même diamètre, et en mesurant les longueurs strictement nécessaires pour décharger complétement une même pile électrique. La conductibilité devait être proportionnelle aux longueurs des fils qui produisaient ce résultat. La table suivante, qu'il en a donnée, exprime les longueurs de chacun des métaux sur lesquels il a fait ses expériences :

Argent.	60
Cuivre.	55
Or.	40
Plomb.	38
Platine.	10
Palladium.	9
Fer.	8

M. Becquerel a trouvé un ordre et des nombres qui diffèrent sensiblement de ceux indiqués par Davy :

Cuivre.	100
Or.	93,60
Argent.	73,60
Zinc.	28,50
Platine.	16,40
Fer.	15,80
Étain.	15,50
Plomb.	8,30
Mercure.	3,45
Potassium.	1,33

Enfin M. Pouillet est arrivé à d'autres nombres encore, dont il a tiré l'ordre suivant :

Argent à 0,986. . . .	860
Cuivre.	730
Argent à 0,948. . . .	656
Or pur.	623
Argent à 0,980. . . .	569
Cuivre affiné.	224
Laiton.	194

Digitized by Google

Fer.	121
Or à 0,667.	109
Platine..	100

Pour que ces résultats fussent absolus, il faudrait que les courants électriques fussent positivement de la même tension au moment de chaque expérience, et que les métaux eussent été amenés au même état de cohésion relative par un écrouissage semblable avant l'étirage en fils. On ne saurait expliquer l'énorme différence qui se rencontre dans la table de M. Pouillet entre les résultats du métal qu'il a nommé *cuivre* seulement et celui qu'il a nommé *cuivre affiné*, et que certainement il n'est pas possible d'admettre, à moins que le premier ait été rougi au feu et l'autre non rougi avant l'expérience, ce qui aurait dû être indiqué : l'action de la chaleur, apportant une modification dans le groupement des molécules, en cause une aussi dans le pouvoir conducteur. L'acier est une preuve de cette influence ; en effet, lorsqu'il est trempé, il conduit beaucoup moins bien l'électricité que quand il a été recuit.

La connaissance de ces faits est plus du ressort de la physique que de la chimie; cependant les applications de plus en plus nombreuses de la pile aux réactions chimiques, à la galvanoplastie, à la dorure, etc., rendent, sinon indispensable, au moins très-utile la connaissance de ces faits, qui sont encore bien incomplets, surtout au point de vue de l'influence qu'un métal peut exercer sur la conductibilité d'un autre auquel il est allié : ainsi, dans la table de M. Pouillet, le pouvoir conducteur de l'alliage contenant 0,986 d'argent et 0,014 de cuivre, le pouvoir de l'argent étant représenté par 860, et celui du cuivre par 750, celui d'un alliage composé de 0,948 d'argent et de 0,052 de cuivre correspond seulement à 656. La conductibilité d'un alliage ne serait donc pas plus la moyenne de celle des métaux composants que ne l'est souvent leur densité ; et si dans ce cas il y a diminution, dans d'autres, au contraire, il pourrait y avoir augmentation, ce qu'il serait utile de déterminer.

La conductibilité des métaux pour la chaleur est beaucoup plus importante à connaître, dans l'industrie, que celle qu'ils peuvent avoir pour l'électricité. C'est en effet l'un des éléments qui doivent servir à choisir tel métal de préférence à un autre pour fabriquer des chaudières, car il est certain que plus le métal sera bon conducteur, plus rapidement on pourra produire les évaporations à épaisseurs, surfaces de chauffe et d'évaporation égales, et par suite plus on économisera sur le combustible.

Digitized by Google

2° L'opacité des métaux peut être considérée comme presque absolue; cependant une feuille d'or de $1\frac{1}{3}$ centième de millimètre laisse passer les rayons verts de la lumière. La couche d'or que l'on dépose sur les images daguerriennes, tout en les protégeant contre les agents extérieurs, ne les rend pas moins visibles, mais son épaisseur est si faible qu'elle ne peut être mesurée que par l'augmentation du poids de la plaque, la surface étant connue, ce qui conduit à une fraction infinitésimale; mais une feuille d'argent d'une épaisseur double intercepte d'une manière complète les rayons solaires.

3° L'éclat particulier que présentent les métaux ne leur appartient pas exclusivement, et tous ne le possèdent pas au même degré, quoiqu'il dépende principalement de leur opacité, qui est la même pour tous; ce n'est donc pas une propriété exclusive en leur faveur.

Les autres propriétés qu'offrent les métaux n'ont absolument rien qui ne leur soit commun à un certain degré avec beaucoup de métalloïdes : ainsi la densité des métaux est en général plus grande que celle des métalloïdes, mais chez quelques-uns elle est plus faible; ainsi celle du platine, la plus grande connue, est 21,53; celle du potassium n'est que 0,865, tandis que celle de l'iode est 4,948, celle du carbone pur, 3,5, etc.

La couleur des métaux varie peu, en général; lorsqu'ils sont réduits en poudre, ils offrent presque tous une teinte grise, qui paraît blanche lorsqu'on les frotte sur un corps dur avec un brunissoir. Lorsqu'ils sont polis, leur couleur propre paraît plus blanche qu'elle n'est réellement, parce qu'ils réfléchissent presque entièrement la lumière blanche; mais, si l'on fait successivement réfléchir plusieurs fois le même faisceau lumineux à des plaques d'un même métal disposées convenablement à cet effet, on s'aperçoit que la couleur devient plus foncée à mesure que les réflexions se succèdent, parce qu'à chacune d'elles il y a une certaine portion de la lumière blanche absorbée, et l'on voit l'argent paraître jaune-rougeâtre, le cuivre rouge foncé, l'acier violet, etc.

On peut, par ce moyen, juger de la couleur que présenteraient les métaux par transmission, s'ils étaient transparents; cette couleur serait le complémentaire de la couleur réfléchie : on en voit un exemple dans l'or, qui réfléchit la couleur jaune, et laisse passer la couleur verte lorsqu'il est réduit en feuilles minces.

La connaissance de cette variation dans la couleur après plusieurs réflexions successives a expliqué la coloration des vases métalliques polis qui sont étroits et profonds comme les calices, dont le

Digitized by Google

fond parait rouge, ce qui est la couleur de l'or après un certain nombre de réflexions.

La dureté est très-variable dans les divers métaux : le potassium, le sodium, se laissent couper même avec l'ongle ; le plomb, très-facilement avec un couteau ; le fer, le cuivre, le platine, etc., offrent une beaucoup plus grande résistance ; le zinc, l'antimoine, le bismuth, sont encore plus durs : en général, plus un métal est pur, moins il est dur. Le manganèse passe pour être plus dur que l'acier trempé. M. Despretz a trouvé que le titane fondu par la pile était presque aussi dur que le corindon.

La ténacité des métaux est en quelque sorte liée à leur état de mollesse, et leur malléabilité et ductilité est aussi en quelque sorte en rapport avec elle. Quelques métaux sont cassants, et peuvent même être réduits facilement en poudre : l'antimoine et le bismuth sont dans ce cas, et sont entièrement dépourvus de malléabilité et de ductilité. La malléabilité est la propriété de s'étendre en lames ou en feuilles sous le marteau ou lorsqu'on fait passer les métaux dans des laminoirs, qui sont des cylindres que l'on peut écarter ou rapprocher à volonté, et qui sont mus en sens inverse. La ductilité est la propriété de s'étirer en fils plus ou moins fins, en les forçant à passer à travers des trous cylindriques percés dans des plaques d'acier fortement trempées, et qui sont de plus en plus petits.

Ces deux propriétés des métaux et leur ténacité sont celles qui donnent le plus d'importance à l'application des métaux dans les arts.

La malléabilité et la ductilité ne suivent pas le même ordre, comme on peut le voir par le tableau comparatif suivant :

Malléabilité, ou laminage.	Ductilité, ou étirage à la filière.	
Or.	Or. Et, selon d'autres auteurs,	Or.
Argent.	Argent.	Argent.
Cuivre.	Platine.	Platine.
Étain.	Fer.	Fer.
Platine.	Nickel.	Cuivre.
Plomb.	Cuivre.	Zinc.
Zinc.	Zinc.	Étain.
Fer.	Étain.	Plomb.
Nickel.	Plomb.	Nickel.
Palladium.		Palladium.
Cadmium.		Cadmium.

Digitized by Google

Le zinc offre cette particularité, qu'il n'est malléable qu'à une température de + 100° à + 150°.

L'opération du laminage ou du passage à la filière donne aux métaux plus de densité et en même temps de dureté; celle-ci devient assez grande pour empêcher de continuer les opérations, par suite desquelles, si l'on voulait persister, le métal se gercerait et pourrait s'égréner. Il faut de temps en temps chauffer le métal au rouge; ce recuit rend aux molécules leur position normale qui avait été changée par l'étirage. On laisse, en général, le métal recuit se refroidir lentement; le cuivre cependant, par exception, pourrait être refroidi subitement en le trempant : cette opération, qui augmente la dureté de la plupart des métaux, augmente au contraire sa malléabilité.

La ténacité se mesure par le poids que les fils de même diamètre des divers métaux peuvent supporter. Des expériences faites sur des fils de 2 millimètres de diamètre de quelques-uns d'eux ont donné les résultats suivants :

Métaux.	Poids qui ont amené la rupture.
Fer.	250 kilogrammes.
Cuivre.	137 —
Platine.	125 —
Argent.	85 —
Or.	68 —
Zinc.	50 —
Nickel.	48 —
Étain.	16 —
Plomb.	12 —

Ces résultats peuvent ne pas être tout à fait exacts : ainsi le nickel et le cobalt purifiés ont donné des résultats bien supérieurs à ceux qui sont cités; et si l'on s'en rapportait à ces nombres pour calculer les résistances dans les constructions, on s'exposerait dans l'industrie à de cruels mécomptes. Les praticiens, qui ont pour eux l'expérience, ne s'y laissent pas tromper. Un très-savant ingénieur, s'en rapportant plus à ses calculs qu'aux conseils de la pratique, vit, malheureusement pour lui, les prévisions de ceux-ci parfaitement réalisées, et le pont qu'il avait construit croula avant d'être achevé. On doit encore, dans l'emploi des métaux, tenir compte des modifications très-grandes que subit leur ténacité par suite des mouvements vibratoires constants, des élévations et abaissements successifs de

Digitized by Google

température auxquels ils peuvent être exposés, qui viennent changer leur disposition moléculaire et rendre cassants ceux qui, lors de leur pose, se présentaient comme très-nerveux. L'électricité détruit aussi très-facilement la ténacité des métaux; les conducteurs en cuivre que traverse un courant électrique, pour peu qu'il dure, sont rendus tellement cassants qu'il est très-difficile de les redresser sans les rompre : il faut de toute nécessité les recuire.

La ductilité n'étant pas plus illimitée que la ténacité, il est impossible d'obtenir des fils aussi fins qu'on pourrait le désirer, ils rompraient inévitablement. Wollaston est parvenu cependant, au moyen d'un artifice ingénieux, à obtenir des fils de platine tellement fins, que l'on ne peut les apercevoir que de très-près. Pour arriver à ce résultat, il forait dans l'axe d'un cylindre d'argent un trou de 1 millimètre de diamètre, dans lequel il introduisait un fil de platine du même diamètre, et passait le tout à la filière; il obtenait ainsi un fil d'un petit diamètre, dont l'axe en platine s'était étiré de la même longueur; il traitait ce fil par l'acide nitrique, qui dissolvait l'argent et laissait celui de platine.

M. Becquerel s'est procuré de la même manière des fils d'acier en dissolvant l'argent dans le mercure, à chaud et à l'abri de l'air. Ces fils d'acier, excessivement oxydables, ne peuvent être d'aucune utilité; mais ceux de platine sont employés dans les lunettes astronomiques. Les métaux qui ne sont pas mous ont une assez grande élasticité, et une sonorité proportionnelle.

La capacité des métaux pour la chaleur est une des propriétés qui peuvent offrir un assez grand intérêt dans l'industrie pour calculer à priori les quantités de combustibles nécessaires pour les faire arriver aux mêmes températures ou pour les fondre. On entend par capacité, pour la chaleur, la quantité de chaleur réelle qu'un corps absorbe pour que sa température soit élevée de 0° à + 100°, et que l'on compare à celle de l'eau prise pour l'unité. Les quantités de combustible à employer seront donc sensiblement proportionnelles aux nombres mis en regard de chacun des corps suivants de 0° à + 100° :

Eau.	1,0000
Fer.	0,1138
Nickel. . . .	0,1086
Cobalt. . . .	0,1070
Zinc.	0,0955
Cuivre. . . .	0,0952

Digitized by Google

Palladium . .	0,0593
Argent. . . .	0,0570
Cadmium. . .	0,0567
Étain.	0,0562
Antimoine. .	0,0508
Or.	0,0324
Platine. . . .	0,0324
Plomb.	0,0314
Bismuth. . .	0,0308

Ces nombres ne seraient plus les mêmes à des températures plus élevées. Du long et Petit ont trouvé par expérience que pour le fer les capacités étaient :

de 0° à + 100° — 0,1098
de 0° à + 200° — 0,1150
de 0° à + 300° — 0,1218
de 0° à + 400° — 0,1255

Il en est de même pour les autres métaux.

Tous les métaux sont fusibles sans exception, mais les températures auxquelles ils sont liquéfiés varient extrêmement. Le mercure est liquide à — 38°; et le platine, l'iridium, ne peuvent fondre qu'aux températures les plus excessives, produites soit par des piles électriques très-énergiques, soit par le chalumeau d'hydrogène et d'oxygène. La température de fusion sera donnée à chacun deux.

La volatilité des métaux est en général très-faible ; quelques-uns cependant sont susceptibles d'être distillés; le mercure entre en ébullition à + 350°, et sa vapeur a une tension que l'on peut vérifier au moyen de l'expérience de M. Faraday, qui consiste à suspendre une feuille d'or à une certaine distance au-dessus d'une couche de mercure dans un flacon fermé. La feuille d'or ne tarde pas à blanchir, ce qui ne peut être produit que par la vapeur de mercure qui se produit à la température ordinaire. Le potassium, le sodium, le cadmium, le zinc, peuvent être distillés à des température élevées dont le degré n'a pas été déterminé avec précision.

La dilatabilité des métaux par la chaleur est très-différente, et présente un grand intérêt dans leurs diverses applications; les pendules compensateurs, les compensateurs des montres, le thermomètre de Breguet, sont fondés sur les inégalités des coefficients de dilatation des métaux, et dans les constructions il est d'une grande importance de tenir compte de cette propriété pour éviter les accidents qui ré-

Digitized by Google

sulteraient, par exemple, d'une longue série de pièces métalliques juxtaposées dont les extrémités seraient fixes; se dilatant par les chaleurs de l'été ou par l'élévation de température des constructions, comme dans les fourneaux qui sont pourvus d'armatures. La dilatabilité des métaux est beaucoup plus grande que celle des métalloïdes, et la moindre quantité d'un métalloïde quelconque uni à un métal suffit pour changer son coefficient de dilatation, qui n'est pas d'ailleurs le même à des températures très-différentes. Il croît plus rapidement que l'élévation de température, et d'autant plus sensiblement que le métal approche plus de celle à laquelle il entre en fusion; d'où cette conséquence, qu'en général les coefficients les plus élevés entre 0° et + 100 devront être ceux des métaux les plus fusibles, ce que l'expérience vérifie au moins à peu près, ce qu'il est facile de voir par les tables suivantes :

NOMS DES MÉTAUX.	DILATATIONS en fractions décimales.	DILATATIONS en fractions ordinaires.
TABLE DE LAVOISIER ET LAPLACE.		
Acier non trempé	0,0010791	$\frac{1}{927}$
Argent de coupelle	0,0019097	$\frac{1}{523}$
Cuivre	0,0017173	$\frac{1}{582}$
Laiton	0,0018782	$\frac{1}{533}$
Étain de Falmouth	0,0021730	$\frac{1}{460}$
Fer doux forgé	0,0012205	$\frac{1}{819}$
Fer rond passé à la filière	0,0012350	$\frac{1}{810}$
Or de départ (pur)	0,0014661	$\frac{1}{682}$
Or au titre de Paris	0,0015515	$\frac{1}{645}$
Platine	0,0008505	$\frac{1}{1167}$
Plomb	0,0028484	$\frac{1}{351}$
TABLE DE DULONG ET PETIT.		
Cuivre	0,00171820	$\frac{1}{582}$
Fer	0,00118210	$\frac{1}{846}$
Platine	0,00088420	$\frac{1}{1132}$
TABLE DE SMEATON.		
Acier poule	0,00115000	$\frac{1}{870}$
Acier trempé	0,00122500	$\frac{1}{816}$
Bismuth	0,00139167	$\frac{1}{719}$
Cuivre jaune fondu	0,00187500	$\frac{1}{533}$
Cuivre jaune, 16 parties; étain, 1	0,00190833	$\frac{1}{524}$

Digitized by Google

NOMS DES MÉTAUX.	DILATATIONS en fractions décimales.	DILATATIONS en fractions ordinaires
TABLE DE SMEATON.		
Cuivre rouge battu	0,00170000	$\frac{1}{588}$
Cuivre rouge, 8 parties; étain, 1	0,00181667	$\frac{1}{550}$
Étain fin	0,00228333	$\frac{1}{438}$
Étain en graine	0,00248333	$\frac{1}{403}$
Fer	0,00125833	$\frac{1}{795}$
Laiton en fil	0,00193333	$\frac{1}{517}$
Métal de miroir de télescope	0,00193333	$\frac{1}{517}$
Plomb	0,00286667	$\frac{1}{349}$
Zinc	0,00294167	$\frac{1}{340}$
Zinc, 8 parties; étain, 1, un peu forgé	0,00269167	$\frac{1}{372}$
Zinc allongé de $\frac{1}{12}$ au marteau	0,00316833	$\frac{1}{316}$
TABLE DU MAJOR GÉNÉRAL ROY.		
Acier	0,00114450	$\frac{1}{874}$
Cuivre jaune anglais	0,00189296	$\frac{1}{528}$
id. de Hambourg	0,00185550	$\frac{1}{539}$
Fer fondu	0,00111000	$\frac{1}{901}$
TABLE DE TROUGTON.		
Acier	0,00118990	$\frac{1}{840}$
Argent	0,00208260	$\frac{1}{480}$
Cuivre	0,00191880	$\frac{1}{521}$
Fer tiré à la filière	0,00144010	$\frac{1}{694}$
Platine	0,00099180	$\frac{1}{1008}$
Palladium (déterminé par Wallaston)	10,0006000	$\frac{1}{1000}$

Tous les métaux, en passant de l'état liquide à l'état solide, sont susceptibles de cristalliser, mais pas avec la même facilité; leurs formes appartiennent au premier système : ils se présentent toujours sous la forme du cube ou de l'octaèdre; l'antimoine cependant a la forme rhomboédrique, mais les angles aigus et obtus ont si peu de différence que, si l'on s'en rapporte aux idées cristallographiques assez probables de Laurent, on peut comprendre cette forme dans celle du cube, dont elle ne serait qu'une sorte de paramorphisme.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le caractère chimique qui distingue particulièrement les métaux des métalloïdes est de former avec l'oxygène des combinaisons basi-

Digitized by Google

ques susceptibles de produire des sels en s'unissant aux oxacides.

La classification des métaux a été fondée sur leur ordre d'affinité pour l'oxygène ; mais, pour beaucoup d'entre eux, on n'a pu leur assigner un rang que d'après des propriétés hypothétiques déduites de quelques-unes de leurs combinaisons : il est probable que quelques-uns seront mis dans des sections différentes lorsqu'on sera parvenu à les obtenir purs, comme l'aluminium, auquel on avait attribué des propriétés qui appartenaient au métal qui s'y trouvait combiné sans que l'on s'en doutât, et dont l'important travail de M. Deville sur ce corps vient de faire connaître les véritables caractères.

Berzélius a indiqué un classement d'après leurs aptitudes électriques plus ou moins positives. En général, les métaux sont électro-positifs par rapport aux métalloïdes ; mais beaucoup d'entre eux sont cependant électro-négatifs par rapport à l'hydrogène, au carbone et probablement au bore et au silicium.

Berzélius sépare les métaux en deux sections. Dans la première, il comprend tous les métaux dont les oxydes étaient désignés exclusivement par les noms d'alcalis et de terres, et qui en général ont une densité très-faible, métaux auxquels on ajoute l'*ammonium*, métal complexe hypothétique.

Cette première section comprend donc les métaux suivants : potassium, sodium, lithium, ammonium, barium, strontium, calcium, magnésium, aluminium, glucinium, yttrium, zirconium thorium. Ils sont les plus électro-positifs. Il est probable que l'aluminium en sera retiré.

La seconde section est séparée en deux classes : dans la première il range les métaux électro-négatifs, qui produisent plutôt des acides que des bases en s'unissant à l'oxygène ; il y range les métaux suivants : chrome, vanadium, molybdène, tungstène, tantale, titane et antimoine.

Dans la deuxième classe de cette seconde section, Berzélius comprend les métaux qu'il regarde comme électro-positifs, et qui jouent le rôle d'élément positif dans les combinaisons salines : or, osmium, iridium, platine, rhodium, ruthénium, palladium, argent, mercure, uranium, cuivre, bismuth, plomb, étain, cadmium, zinc, nickel, cobalt, fer, manganèse, cérium, lanthane, didyme, etc.

Tous les métaux des deux classes de cette section ont une densité qui est au moins 4.

Berzélius a de plus essayé de classer les métaux d'après leur

Digitized by Google

état électrique en commençant par le plus électro-négatif, pour finir par le plus électro-positif; de telle sorte que dans cette suite un métal quelconque est positif par rapport à ceux qui le précèdent, et négatif par rapport à ceux qui le suivent :

Molybdène.	Mercure.	Cadmium.
Chrome.	Argent.	Manganèse.
Tungstène.	Cuivre.	Aluminium.
Antimoine.	Nickel.	Yttrium.
Tantale.	Cobalt.	Glucinium.
Titane.	Bismuth.	Magnésium.
Osmium.	Étain.	Calcium.
Or.	Zirconium.	Strontium.
Iridium.	Plomb.	Barium.
Rhodium.	Cérium.	Sodium.
Platine.	Uranium.	Potassium.
Palladium.	Fer.	Lithium.

Cette classification offrirait l'avantage de pouvoir indiquer d'avance que tel métal pourra être déplacé par tous ceux qui le suivent, et déplacer, au contraire, ceux qui le précèdent dans les réactions chimiques sous l'influence de l'électricité, si on pouvait ne pas craindre qu'il s'y trouve des erreurs, ce qui n'est pas possible; quelques citations suffiront pour le faire sentir : en effet, d'après cette table, le plomb devrait se substituer à l'étain, au cobalt, au nickel, si on le mettait en contact avec leurs dissolutions salines, et c'est le contraire; le cadmium déplacerait le fer, ce qui n'est pas exact.

M. Thénard, bien longtemps avant, a fait une classification qui a été généralement adoptée, et qui est fondée sur l'affinité différente des métaux pour l'oxygène; ce que l'on peut déterminer par la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se combinent directement avec l'oxygène libre ou avec l'oxygène en combinaison, comme dans l'eau; enfin par la décomposition nulle, partielle ou complète que leurs oxydes peuvent éprouver par l'action de la chaleur seule, ou par la présence des acides. En comparant les différences d'actions qu'ils présentent dans ces circonstances, il les a divisés en six sections.

Première section.

On y comprend les métaux qui, ayant le plus d'affinité pour l'oxygène, l'absorbent en se combinant avec lui à toutes les températures; ils décomposent l'eau à la température ordinaire en s'emparant de

Digitized by Google

l'oxygène et mettant l'hydrogène en liberté. Leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. Cette section comprend six métaux, dont les trois premiers sont nommés *métaux alcalins*, et les trois autres métaux *alcalino-terreux* :

Métaux alcalins.	Potassium. Sodium. Lithium.	Métaux alcalino-terreux.	Barium. Strontium. Calcium.

Seconde section.

Dans ce groupe on range des métaux qui se combinent avec l'oxygène libre, à toutes les températures ; ils ne décomposent pas l'eau à la température ordinaire, mais à + 50° ou + 100°. Leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. On leur donne quelquefois le nom de *métaux terreux*.

On comprend dans cette section les douze métaux suivants, dont au moins un, l'aluminium, devra être retiré pour être porté dans une autre :

Magnésium.	Cérium.
Aluminium.	Lantane.
Glucinium.	Didyme.
Zirconium.	Erbium.
Yttrium.	Terbium.
Thorium.	Manganèse.

Le premier des métaux de cette section pourrait presque aussi bien être placé à la fin de la première, tant les propriétés de ses combinaisons ont d'analogie avec celles du calcium. Le dernier a longtemps été compris dans la troisième, où se trouvent le fer et le chrome, qu ont beaucoup de rapports avec lui.

Troisième section.

Les métaux de cette section absorbent l'oxygène à des température élevées et décomposent l'eau, mais à la température rouge ; cependant, quand ils sont dans un état de division très-grand, tel qu'il résulte de la réduction de leurs oxydes par l'hydrogène, ils peuvent la décomposer à + 200°. Ils peuvent aussi la décomposer à froid lorsqu'on y ajoute des acides puissants. Leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. Cette section est composée des huit suivants :

Fer.	Vanadium.
Nickel.	Zinc.

Digitized by Google

Cobalt.	Cadmium.
Chrome.	Uranium.

Quatrième section.

Dans ce groupe on réunit des métaux qui absorbent l'oxygène à la chaleur rouge ; ils décomposent l'eau à cette température, mais non à froid, sous l'influence des acides. Leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. On y compte dix métaux qui ont tous une grande tendance à former des acides par leur combinaison avec l'oxygène; aussi beaucoup d'entre eux décomposent-ils l'eau en présence des alcalis. Ce sont les métaux suivants :

Tungstène.	Étain.
Molybdène.	Antimoine.
Osmium.	Niobium.
Tantale.	Ilménium.
Titane.	Pélopium.

Le classement des trois derniers métaux de cette section est encore un peu hypothétique ; leurs propriétés n'étant pas encore parfaitement connues, on les y a rangés parce qu'ils accompagnent habituellement le tantale.

Cinquième section.

On ne comprend que trois métaux dans cette section ; ils se combinent avec l'oxygène à la chaleur rouge ; ils décomposent l'eau au rouge blanc, et ne la décomposent à froid ni par les acides ni par les alcalis. Leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. Ces métaux sont :

Cuivre.
Plomb.
Bismuth.

Sixième section.

Un seul des métaux de cette section peut absorber l'oxygène à la température de 350° : c'est le mercure ; tous les autres sont inoxydables par l'oxygène libre ; ils ne décomposent l'eau à aucune température, au moins en absorbant son oxygène. M. Grove a bien décomposé l'eau par le platine fondu au moyen de la pile, mais en dégageant simultanément l'oxygène et l'hydrogène. On doit donc penser que ce n'est pas le métal qui la décompose, mais seulement la

Digitized by Google

chaleur excessive à laquelle il est porté. Leurs oxydes sont complétement réductibles par la chaleur. Elle comprend huit métaux, qui étaient nommés jadis *métaux nobles*. Ce sont :

Mercure.	Iridium.
Argent.	Ruthénium.
Palladium.	Platine.
Rhodium.	Or.

Gay-Lussac a observé que les métaux se combinaient en général avec des quantités d'oxygène d'autant plus considérables que leur densité était moindre ; cependant ces quantités ne sont pas proportionnelles.

Laurent a fait une autre observation, qui consiste en ce que les oxydes et les sels des métaux dont la fusion a lieu à une température qui ne dépasse pas sensiblement + 700° étaient incolores, tandis que ceux des métaux dont la fusion ne s'opérait qu'à une température sensiblement plus élevée étaient colorés. L'argent est le métal limite de ceux qui donnent des sels incolores.

D'après cette classification, les métaux d'une section quelconque sont électro-positifs par rapport à ceux des sections suivantes, et électro-négatifs par rapport à ceux des sections précédentes. Ils déplaceront donc de leurs combinaisons les métaux des sections qui seront après la leur, et seront au contraire déplacés par ceux des section précèdentes.

Cette espèce de loi n'est cependant vraie que dans certaines limites. Le potassium, qui est le premier de la première section, déplace les métaux des sections suivantes en s'y substituant, soit à froid, soit à des températures un peu élevées. Ainsi, que l'on chauffe un peu un mélange d'oxyde de fer et de potassium, on obtiendra du fer métallique et de l'oxyde de potassium ; mais, si l'on met en contact de l'oxyde de potassium avec du fer métallique chauffé au rouge-blanc, une réaction inverse s'opérera : on produira de l'oxyde de fer et du potassium.

Les circonstances changeant, l'ordre des affinités semble renversé ; ce phénomène est dû aux différences de propriétés physiques des corps que l'on fait réagir et de celles des corps qui peuvent résulter de la réaction. Le fer est fixe, l'oxyde de potassium ou potasse est volatil, mais seulement à une température très-élevée : l'oxyde de fer est fixe, et le potassium beaucoup plus volatil que son oxyde ; à une température élevée, le corps le plus volatil

Digitized by Google

doit prendre naissance. On verra plus loin, en détaillant les lois qui déterminent les réactions, que souvent des résultats semblables se produisent de toute nécessité.

Si l'on classait les métaux par leurs affinités comparatives pour d'autres corps que l'oxygène, l'ordre ne serait pas exactement le même, quoique s'en rapprochant; mais, comme l'oxygène est de tous les corps électro-négatifs le plus abondant, le plus important, et celui dont les réactions sont le plus habituellement en fonction, il était naturel de le choisir de préférence à tout autre.

On a vu dans la nomenclature que les métaux pouvaient produire des combinaisons binaires et ternaires; les premières constituant les oxydes, chlorures, sulfures, etc., et les autres des sels; il est nécessaire, avant de commencer l'histoire des métaux en particulier, de connaître leur constitution, leurs propriétés caractéristiques, les procédés au moyen desquels on peut les obtenir, et les lois qui régissent et leur composition, et les réactions qu'ils peuvent exercer réciproquement les uns sur les autres.

COMBINAISON DES MÉTAUX AVEC L'OXYGÈNE.

Oxydes métalliques.

Les oxydes métalliques naturels ou artificiels se présentent avec des caractères physiques variés; tous sont solides; leurs couleurs sont différentes, cependant le plus ordinairement ils sont incolores; les autres sont noirs, jaunes, rouges, verts, etc., et ils communiquent leurs couleurs aux sels qu'ils forment. Ils sont généralement fixes, souvent infusibles, tous insolubles, excepté ceux des métaux de la 1re section et quelques-uns des oxydes acides. Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

On les distingue, d'après leurs propriétés chimiques, en différents genres :

1° Les oxydes basiques, ce sont ceux qui peuvent former des sels en s'unissant aux acides. Ceux de ces oxydes qui sont solubles réagissent alors sur le sirop de violette qu'ils verdissent : ce sont les oxydes alcalins ou alcalis.

Ils sont donc généralement constitués selon les formules RO, R^2O^3, rarement d'après la formule R^2O; car on n'en connaît que deux exemples, qui sont des oxydes de cuivre et de mercure CnO^2, HgO^2.

Il est probable, d'après la loi de l'isomorphisme, que l'on pour-

Digitized by Google

rait y joindre la potasse et la soude, car ces bases sont isomorphes avec ces deux derniers oxydes, et devraient être formulés alors K^2O et Na^2O ; cependant on les considère toujours comme des protoxydes, KO et NaO, peut être parce que les oxydes de la formule R^2O ne sont que des bases faibles, et plus généralement ne sont même pas des bases. Mais il y a une autre raison plus forte pour maintenir les formules KO et NaO : c'est que ces deux métaux forment des sous-oxydes ayant pour formule K^2O, Na^2O, qui deviendraient alors K^4O et Na^4O, dont on ne connaît aucun analogue ; et comme, en outre, à côté de la loi de l'isomorphisme il y a celle du polymorphisme, la première ne peut plus décider ces questions d'une manière absolue.

Ces oxydes ne constituent pas des bases également puissantes. Les oxydes de la formule RO sont généralement des bases puissantes ; ceux de la formule R^2O^3 sont toujours des bases faibles.

2° *Les oxydes acides*. Ils ne se combinent que rarement et difficilement avec les autres acides ; ils se combinent, au contraire, avec les bases, et quelques-uns d'entre eux forment des genres de sels parfaitement caractérisés par la cristallisation et la neutralité. Il en est des oxydes acides comme des oxydes basiques : les uns sont énergiques, les autres très-faibles ; un assez grand nombre de ces acides ont peu de stabilité, et sont employés, par cette raison, comme oxydants énergiques.

Les oxydes acides sont tous constitués selon les formules suivantes : RO^2, R^2O^5, RO^3, ou enfin R^2O^7. Toute combinaison qui contient O^3 au moins pour R est inévitablement un acide.

3° *Les oxydes indifférents*. On nomme ainsi les oxydes qui jouent le rôle de bases avec les acides énergiques, et le rôle d'acide avec les bases puissantes. La plupart des oxydes de la formule R^2O^3, comme l'alumine Al^2O^3, sont de ce genre, et quelques-uns de la formule RO, comme l'oxyde de zinc ZnO.

4° *Les oxydes salins*. On donne ce nom à des oxydes complexes d'un même métal, résultant de la combinaison de deux de ses oxydes dont celui qui est le moins oxygéné joue le rôle de base, tandis que l'oxyde supérieur joue le rôle d'acide, et constituent ainsi de véritables sels.

Les oxydes salins sont tous représentés par les formules R^2O^3 ou R^3O^4. Deux seuls sont de la formule RO^2 ; mais il y a cette différence, que tous les oxydes R^2O^3 ne sont pas des oxydes salins, tandis que tous ceux représentés par R^3O^4 le sont sans exception. Ainsi l'oxyde de fer Fe^2O^3 n'est pas un oxyde salin, et ne peut être représenté par

Digitized by Google

$FeO + FeO^2$: ce dernier oxyde n'est pas connu ; mais l'oxyde de plomb Pb^2O^3 est un oxyde salin composé de $PbO + PbO^2$, que l'on peut facilement séparer l'un de l'autre.

Tous les oxydes de la formule R^3O^4 sont, au contraire, nécessairement des oxydes salins composés de $RO + R^2O^3$: ainsi Fe^3O^4, Mn^3O^4, etc., sont composés de $FeO, + Fe^2O^3$, dont il est facile de reconnaître les caractères qui sont très-différents ; et l'autre, de MnO, Mn^2O^3. La combinaison que l'on nomme *acide antimonieux*, qui est un peu douteuse cependant, peut être représentée par Sb^2O^3, $Sb^2O^5 = Sb^4O^8$ ou mieux $4\ (SbO^2)$. Le bioxyde de bismuth est constitué de même.

5° On nomme *oxydes singuliers* ceux qui ne peuvent former de combinaisons ni avec les acides ni avec les bases, sans perdre de l'oxygène pour se réduire à un état d'oxydation inférieur et devenir des bases, ou sans prendre de l'oxygène pour devenir des acides, et produire ainsi, dans les deux cas, des sels quand ils ont la formule RO^2, ou sans se dédoubler en métal et oxyde RO basique pour le combiner aux acides.

L'oxyde de manganèse MnO^2, le plus commun de tous et le seul employé dans les arts, se change en oxyde basique MnO lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique : on a vu que c'était un des procédés que l'on pouvait employer pour préparer l'oxygène, par la réaction $MnO^2 + SO^3 = MnO, SO^3 + O$. L'oxyde MnO se combine avec l'acide sulfurique.

Lorsqu'on fond ensemble, au contraire, cet oxyde et une base alcaline, l'oxyde MnO^2 se dédouble en un oxyde moins oxygéné Mn^2O^3 et en acide manganique MnO^3, si l'on ne fait pas intervenir l'air ; et l'on a la réaction indiquée par la formule :

$$3\ MnO^2 + KO = Mn^2O^3 + (KO, MnO^3).$$

Mais, en chauffant sous l'influence de l'oxygène de l'air, il l'absorbe et ne produit pas l'oxyde MnO^3 :

$$MnO^2 + O + KO = KO, MnO^3.$$

Tous les oxydes de la formule RO^2 sont des oxydes singuliers, à moins qu'ils ne soient des acides comme SnO^2, l'acide stannique, ou des oxydes salins comme SbO^2, l'acide antimonieux, et BiO^2, le bioxyde de bismuth; mais il n'en est pas de même de tous ceux qui ont la formule R^2O. L'oxyde de plomb Pb^2O est un oxyde singulier, quand on le traite par un acide qui ne puisse lui céder de l'oxygène, comme l'acide acétique A (vinaigre), il se change en un équivalent

Digitized by Google

de plomb Pb, qui se dépose en poudre grise, et en oxyde PbO, qui se combine avec l'acide.

$$Pb^2O + A = Pb + PbO, A.$$

Les oxydes de cuivre et de mercure Cu^2O et Hg^2O, comme on l'a vu précédemment, sont, au contraire, des bases, mais cependant peu stables; l'oxyde Hg^2O même se dédouble spontanément en Hg + HgO.

On ne connaît pas de métal dont ont ait obtenu toute la série qui vient d'être passée en revue, c'est-à-dire R^2O, RO, R^3O^4, R^2O^3, RO^2, R^2O^5, RO^3, R^2O^7. Le manganèse, qui forme la série la plus complète, ne présente que les compositions MnO, Mn^3O^4, Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3 et Mn^2O^7. Le plomb donne une autre partie de la série; c'est Pb^2O, PbO, Pb^2O^3, PbO^2.

On trouve dans la nature tous les métaux des cinq premières sections à l'état d'oxyde, jamais ceux de la sixième; leurs oxydes sont tantôt libres, tantôt combinés, excepté ceux des métaux de la première, qui sont toujours à l'état de combinaisons, parce que ce sont des bases trop énergiques pour rester isolées.

Tous les oxydes, même ceux des métaux les plus électro-positifs, sont décomposés par l'action de la pile; le métal se rend au pôle négatif, et l'oxygène au pôle positif. C'est au moyen de cette réaction que H. Davy découvrit les métaux alcalins.

La chaleur décompose complétement les oxydes des métaux de la sixième section : l'oxygène se dégage et le métal reste libre. Ceux des métaux des autres sections ne sont décomposés que partiellement; par conséquent la chaleur n'agit que sur les oxydes supérieurs pour les amener à un degré d'oxydation moins élevé. Quelques-uns des procédés au moyen desquels on obtient l'oxygène sont fondés sur ces propriétés.

Si l'on chauffe, par exemple, les oxydes d'argent ou de mercure, etc., on a AgO ou HgO = Ag ou Hg + O.

Dans le second cas, si l'on chauffe au rouge l'oxyde de cuivre CuO, on a 2 (CuO) = Cu^2O + O. Le bioxyde ou peroxyde de manganèse, MnO^2, abandonne aussi une partie de son oxygène; il reste un oxyde salin; et il se dégage un tiers seulement de l'oxygène $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. Mn^3O^4 est une combinaison de MnO avec Mn^2O^3. C'est au moyen de cette dernière réaction que l'on prépare le plus souvent l'oxygène.

L'hydrogène réduit un grand nombre d'oxydes à la chaleur rouge

Digitized by Google

en produisant de l'eau, $RO + H = R + HO$; mais il en est un certain nombre qu'il ne peut réduire que partiellement, c'est-à-dire à un état d'oxydation moindre; le peroxyde de manganèse est dans ce cas : $MnO^2 + H = MnO + HO$. On voit qu'il est amené seulement à l'état de protoxyde : il est sans action sur les oxydes des deux premières sections.

Le carbone réduit un plus grand nombre d'oxydes que ne fait l'hydrogène; il les décompose complétement ou pas du tout, à moins que l'on n'élève pas assez la température, seul cas où il puisse ne produire que des réductions partielles.

Les autres corps métalloïdes exercent aussi leur action, plus ou moins complétement, sur les oxydes, en produisant de nouvelles combinaisons, telles que chlorures, sulfures, etc. Il ne sera parlé de leur mode de réaction qu'aux généralités sur ces composés. Il en sera de même de l'action des acides qui se combinent avec eux pour former des sels.

PRÉPARATION.

Les oxydes peuvent être préparés par un grand nombre de procédés.

1° Directement, par l'action de l'oxygène pur ou de celui qui est dans l'air, à des températures plus ou moins élevées. Les métaux, de la première section s'oxydent même à froid au contact de l'air; tous les autres en les chauffant, hors les métaux de la dernière section, qui, excepté le mercure, ne peuvent jamais se combiner avec l'oxygène que par des moyens détournés.

Quelquefois, au moyen de la chaleur, on fait passer un oxyde qui est au minimum à un degré d'oxydation supérieur : le protoxyde de barium est dans ce cas; il absorbe, vers 400°, une quantité d'oxygène égale à celle qu'il contenait déjà, et de protoxyde BaO devient ainsi BaO^2 ou bioxyde. Le protoxyde de plomb, ou massicot, PbO, chauffé au rouge sombre, absorbe aussi une nouvelle quantité d'oxygène, mais seulement égale à la moitié de celle qu'il contenait : 2 PO ou Pb^2O^2 deviennent Pb^2O^3, qui est le minium que l'on prépare en grand, pour les arts, par ce moyen. A froid, l'action de l'oxygène ou de l'air est nulle sur la plus grande partie des métaux, quand ces gaz sont secs. Ainsi l'on peut conserver indéfiniment du fer, qui est cependant un des métaux les plus oxydables, dans de l'oxygène sec, sans qu'il éprouve aucune altération; mais, si ces gaz sont humides, l'oxydation se produit d'autant plus facilement que la surface

Digitized by Google

est moins polie : très-lentement d'abord ; mais, dès que quelques parties d'oxyde se sont produites, l'oxydation marche de plus en plus rapidement. Ce phénomène tient à ce que l'oxyde formé, qui est négatif par rapport au métal, constitue, par son contact avec lui, un élément de pile qui produit un courant électrique dont l'action détermine la décomposition de l'eau hygrométrique en contact avec le métal.

L'action de l'air sur un même métal, dans des circonstances différentes, ne produit pas le même oxyde. Le fer chauffé au rouge s'oxyde rapidement, et produit la combinaison F^3O^4. Lorsqu'il s'oxyde lentement à l'air humide, c'est l'oxyde F^2O^3 qui constitue ce que l'on nomme la rouille.

Dans les mêmes circonstances, cette action sur des métaux différents ne produira pas toujours le même degré d'oxydation pour chacun d'eux. Lorsqu'on chauffe au rouge du cuivre, de l'antimoine, de l'étain, on obtient trois combinaisons d'ordres différents : avec le cuivre, CuO ; avec l'antimoine, Sb^2O^3 ; avec l'étain, SnO^2.

Lorsqu'on fait varier la température, un même métal peut donner, suivant qu'elle est plus ou moins élevée, des oxydes différents. On a vu que le cuivre chauffé simplement au rouge devenait CuO ; mais, si la température du cuivre est le rouge vif, comme cela doit être quand on le lamine, on obtient l'oxyde Cu^2O, qui se sépare en larges écailles rouges que l'on nomme *battitures de cuivre*, dans les arts, qui l'emploient en petite quantité.

Il faut donc changer les circonstances de l'oxydation d'un métal selon l'espèce d'oxyde qu'on veut lui faire produire par l'action directe de l'oxygène ou de l'air. L'oxygène naissant, préparé par le procédé de M. Houseau, oxyde facilement à froid les métaux qui ne s'oxydent qu'à chaud par l'oxygène ordinaire ; il oxyde même le mercure et l'argent.

Lorsque l'on veut produire l'oxydation sur de grandes quantités de métaux qui soient fusibles, on est forcé, pour activer l'oxydation, d'écarter l'oxyde formé, qui sans cela empêcherait l'oxydation ultérieure du métal, en s'opposant à son contact avec l'air.

On peut préparer quelques oxydes de la 3e et de la 4e section en les chauffant au rouge, au contact de la vapeur d'eau qui se décompose.

Au moyen de l'action de l'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène, on peut obtenir des suroxydations qui ne pourraient être obtenues autrement, si ce n'est par l'oxygène naissant.

Digitized by Google

L'oxydation est favorisée et activée lorsqu'on chauffe les métaux avec des substances qui peuvent facilement leur abandonner tout ou partie de l'oxygène qu'elles contiennent. L'acide nitrique est un des composés que l'on emploie avec le plus de succès, et, par le moyen de cet agent, on fait passer facilement les oxydes qui sont au minimum à un degré d'oxydation supérieur.

Lorsqu'un métal forme des acides en s'oxydant, on les produit en le calcinant avec un alcali au contact de l'air, et plus facilement avec cet alcali combiné avec l'acide nitrique, qui acidifie le métal en se décomposant.

On peut aussi obtenir les oxydes par la décomposition de quelques-uns des sels qu'ils forment, en les exposant à une température élevée. C'est dans les cas où l'acide, étant gazeux et peu énergique, peut être chassé par la chaleur seule comme l'acide carbonique ; la fabrication de la chaux est fondée sur cette propriété, ou bien lorsque l'acide est décomposable par la chaleur. Dans ces deux cas, la décomposition s'opère toutes les fois que la base n'est pas assez puissante pour donner de la fixité ou de la stabilité aux acides ; mais, si c'est un oxyde alcalin, la décomposition ne peut s'opérer à aucune température, ce qui doit être détaillé aux généralités sur les différents genres de sels.

Les oxydes peuvent aussi être obtenus par voie humide ; mais alors presque toujours ils se séparent à l'état d'hydrate, c'est-à-dire de combinaison avec l'eau. Souvent on ne peut éliminer l'eau que par la chaleur rouge. Les hydrates des métaux de la première section ne sont pas décomposés aux températures les plus élevées, quelques-uns, au contraire, perdent leur eau de combinaison lorsqu'on les fait chauffer même dans l'eau ; l'hydrate d'oxyde de cuivre est dans ce cas.

Digitized by Google

TABLEAU DES OXYDES ET ACIDES MÉTALLIQUES.

	NOMS.	Formules.	ÉQUIVALENTS.	
	1re section.			
POTASSIUM. K.	Sous-oxyde.....	K^2O	86,4	1077,86
	Protoxyde ou *potasse*.....	KO	47,2	588,93
	Peroxyde.....	KO^3	63,2	788,93
SODIUM. Na.	Sous-oxyde.....	Na^2O	54	674,34
	Protoxyde ou *soude*.....	NaO	32	387,17
	Sesquioxyde.....	Na^2O^3	70	874,34
LITHIUM. Li.	Protoxyde ou *lithine*.....	LiO	14,4	180,33
AMMONIUM. NH^4.	Oxyde.....	NH^4O	26	287,50
BARIUM. Ba.	Protoxyde ou *baryte*.....	BaO	77	958,00
	Bioxyde.....	BaO^2	85	1058,00
STRONTIUM. St.	Protoxyde ou *strontiane*.....	SrO	52	648,00
	Bioxyde.....	SrO^2	60	748,00
CALCIUM. Ca.	Protoxyde ou *Chaux*.....	CaO	28,0	350,00
	Bioxyde.....	CaO^2	36,0	450,00
	2e section.			
MAGNÉSIUM. Mg.	Protoxyde ou *magnésie*.....	MgO	20,0	250,00
ALUMINIUM. Al.	Sesquioxyde ou *alumine*.....	Al^2O^3	51,4	641,80
GLUCINIUM. Gl.	Sesquioxyde ou *glucine*.....	Gl^2O^3	38,0	474,24
ZIRCONIUM. Zr.	Sesquioxyde ou *zircone*.....	Zn^2O^3	91,2	1139,46
YTTRIUM. Y.	Protoxyde ou *yttria*.....	YO	40,2	502,31
THORIUM. Th.	Protoxyde ou *thorine*.....	ThO	67,5	843,86

Digitized by Google

	NOMS.	Formules.	ÉQUIVALENTS.	
Cérium. Ce.	Protoxyde	$Ce\,O$	55,3	690,80
	Sesquioxyde	$Ce^2\,O^3$	118,6	1481,60
Lanthane. La.	Protoxyde	$La\,O$	55,0	688,30
Didyme. Erbium. Terbium.	Inconnus.			
Manganèse. Mn.	Protoxyde	$Mn\,O$	35,6	444,68
	Oxyde rouge ou $\frac{4}{3}$ oxyde	$Mn^3\,O^4$	114,8	1434,04
	Sesquioxyde	$Mn^2\,O^3$	79,2	989,36
	Bi ou peroxyde	$Mn\,O^2$	51,6	544,68
	Acide manganique	$Mn\,O^3$	59,6	644,68
	Acide permanganique	$Mn^2\,O^7$	111,2	1389,36
	2e section.			
Fer. Fe.	Protoxyde	$Fe\,O$	36,0	450,00
	Oxyde noir ou $\frac{4}{3}$ oxyde	$Fe^3\,O^4$	116,0	1450,00
	Sesquioxyde	$Fe^2\,O^3$	80,0	1050,00
	Acide ferrique	$Fe\,O^3$	52,0	650,00
Nikel. Ni.	Protoxyde	$Ni\,O$	37,0	469,75
	Sesquioxyde	$Ni^2\,O^3$	82,0	1039,50
Cobalt. Co.	Protoxyde	$Co\,O$	37,0	469,00
	Sesquioxyde	$Co^2\,O^3$	82,0	1038,00
Chrome. Cr.	Protoxyde	$Cr\,O$	34,2	428,50
	Sesquioxyde	$Cr^2\,O^3$	76,4	957,00
	Acide chromique	$Cr\,O^3$	50,2	628,50
	Acide perchromique	$Cr^2\,O^7$	108,4	1357,00
Vanadium. Va ou Vd.	Bioxyde	$Va\,O^2$	84,5	1055,84
	Acide vanadique	$Va\,O^3$	92,5	1155,84
Zinc. Zn.	Protoxyde	$Zn\,O$	40,5	506,50
	Bioxyde	$Zn^2\,O$	48,5	606,50
Cadmium. Cd.	Protoxyde	$Cd\,O$	63,7	796,77
Uranium. U.	Protoxyde	$U\,O$	68,0	850,00
	Sesquioxyde	$U^2\,O^3$	144,0	1800,00

Digitized by Google

	NOMS.	Formules.	ÉQUIVALENTS.	
	4e section.			
TUNGSTÈNE. Tu ou W.	Bioxyde	$Tu\,O^2$	98,0	1388,36
	Acide tungstique	$Tu\,O^3$	106,0	1488,36
OSMIUM. Os.	Protoxyde	$Os\,O$	107,5	1342,62
	Sesquioxyde	$Os^2\,O^3$	223,0	2785,24
	Bioxyde	$Os\,O^2$	115,5	1442,62
	Acide osmieux	$Os\,O^3$	123,5	1542,62
	Acide osmique	$Hs\,O^4$	131,5	1642,62
TANTALE OU COLUMBIUM. Ta	Protoxyde	$Ta\,O$	100,0	1431,15
	Acide tantalique	$Ta^2\,O^3$	208,0	2962,30
TITANE. Ti.	Protoxyde	$Ti\,O$	33,2	414,70
	Sesquioxyde	$Ti^2\,O^3$	74,4	929,40
	Acide titanique	$Ti\,O^2$	41,2	514,70
ÉTAIN. Sn.	Protoxyde	$Sn\,O$	66,8	835,29
	Bioxyde ou acide stannique	$Sn\,O^2$	74,8	935,29
ANTIMOINE. Sb.	Sesquioxyde	$Sb^2\,O^3$	153,0	1912,90
	Bioxyde	$Sb\,O^2$	80,5	1006,45
	Acide antimonique	$Sb^2\,O^5$	169,0	2112,90
NIOTRUM. ILMINIUM. PELOPIUM.	Inconnus.			
	5e section.			
CUIVRE. Cu.	Sous-oxyde ou oxydule	$Cu^2\,O$	72,0	891,20
	Protoxyde	$Cu\,O$	40,0	495,60
	Bioxyde	$Cu\,O^2$	48,0	595,60
PLOMB. Pb.	Sous-oxyde ou oxydule	$Pb^2\,O$	216,0	2689,00
	Protoxyde (litharge et massicot)	$Pb\,O$	112,0	1394,50
	Sesquioxyde (minium)	$Pb^2\,O^3$	232,0	2889,00
	Bioxyde	$Pb\,O^2$	120,0	1494,50
BISMUTH. Bi.	Sesquioxyde	$Bi^2\,O^3$	236,8	2960,00
	Bioxyde	$Bi\,O^2$	130,4	1530,00
	Acide bismuthique	$Bi^2\,O^5$	252,8	3160,00
	6e section.			
MERCURE. Hg.	Sous-oxyde ou oxydule	$Hg\,O$	208,0	2600,00
	Protoxyde	$Hg^2\,O$	108,0	1350,00

Digitized by Google

	NOMS.	Formules.	ÉQUIVALENTS.	
ARGENT. Ag.	Sous-oxyde ou oxydule.....	Ag^2O	224,0	2798,02
	Protoxyde.....	AgO	116,0	1449,01
	Bioxyde.....	AgO^2	124,0	1549,01
PALLADIUM. Pd.	Protoxyde.....	PdO	61,2	765,47
	Bioxyde.....	PdO^2	69,2	865,47
RHODIUM. Rh.	Protoxyde.....	RhO	60,2	751,96
	Sesquioxyde.....	Rh^2O^3	128,4	1603,92
IRIDIUM. Ir.	Protoxyde.....	IrO	106,7	1332,08
	Bioxyde.....	IrO^2	114,7	1432,08
RUTHÉNIUM. Rh.	Protoxyde.....	RhO	59,7	751,96
	Sesquioxyde.....	Rh^2O^3	127,4	1603,92
	Bioxyde.....	RhO^2	67,7	851,96
PLATINE. Pt.	Protoxyde.....	PtO	106,6	1332,08
	Bioxyde	PtO^2	114,6	1432,08
OR. Au.	Sous-oxyde ou oxydule.....	Au^2O	204,4	2558,32
	Acide aurique.....	Au^2O^3	220,4	2758,32

Beaucoup d'oxydes métalliques sont employés dans les arts : ceux que l'on trouve dans la nature servent principalement à l'extraction des métaux ; ceux de fer, de zinc, de cuivre ; d'autres et ceux que l'on obtient artificiellement servent dans divers arts : l'oxyde de calcium ou chaux, pour les constructions, l'agriculture ; d'autres servent de matières colorantes et à divers autres usages : ainsi l'oxyde de manganèse est employé en énorme quantité pour la fabrication du chlore et du chlorure décolorant. L'oxyde d'aluminium entre dans la confection des laques, etc.

COMBINAISON DES MÉTAUX AVEC LE NITROGÈNE.

Nitrures.

La composition des nitrures n'a pas encore pu être déterminée d'une manière assez exacte pour que l'on puisse établir des formules. Ils sont tous décomposés par la chaleur, lorsqu'elle est un peu élevée, quelquefois avec production de lumière et même de détonation. Une température élevée les décompose, et, pour les obtenir, il faut prendre

Digitized by Google

quelques précautions. M. Schrötter y parvient en réduisant par l'ammoniaque les oxydes métalliques, chauffés au bain d'huile, dont on peut régler la température. Lorsqu'on fait passer ce gaz sur les métaux chauffés dans un tube de porcelaine, l'ammoniaque est décomposée, et le métal devient presque friable. Cet effet ne peut résulter que de la combinaison qui se forme et se détruit successivement.

Les nitrures de potassium et de sodium doivent être composés, d'après MM. Gay-Lussac et Thénard, qui les ont découverts, de 1 équivalent de nitrogène et de 3 de métal, NR^3, composition semblable à celle de l'ammoniaque, les 3 équivalents de métal remplaçant ainsi les 3 d'hydrogène. On verra plus tard qu'il existe des combinaisons de métaux dans lesquelles on trouve la formule NH^2R, que l'on nomme *amidures*, et que l'on peut considérer comme des modifications de l'ammoniaque dans lesquelles 1 équivalent de métal s'est substitué à 1 d'hydrogène.

COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

Ces combinaisons se comportent exactement comme des sels; c'est pourquoi les radicaux de cette famille ont été désignés par Berzélius sous le nom de corps *halogènes*, et leurs combinaisons avec les métaux, sous celui de sels *haloïdes*. On doit donc les ranger de préférence avec les sels, puisqu'au contact de l'eau on peut les considérer comme composés d'un acide hydrique et d'un oxyde métallique, et enfin parce que dans toutes leurs réactions ils se comportent comme les sels proprement dits, parmi lesquels ils constituent des genres dont les propriétés générales seront étudiées les premières.

COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC LE SOUFRE.

Les métaux ont en général une grande affinité pour le soufre, et leurs combinaisons ont une grande analogie avec les oxydes, tant par leur constitution que par leurs aptitudes acides, basiques, indifférentes ou salines.

On trouve dans la nature un assez grand nombre de ces sulfures : ceux de sodium, de calcium, dans quelques eaux minérales; ceux de manganèse, fer, nickel, cobalt, zinc, cadmium, étain, antimoine, cuivre, plomb, bismuth, mercure et argent, souvent en masses considérables: quelques-uns d'entre eux sont les meilleurs minerais dont on puisse extraire les métaux; tels sont ceux de zinc, de plomb, d'antimoine, de cuivre, de mercure, d'argent.

Digitized by Google

Tous les sulfures sont solides, insolubles, excepté ceux des métaux de la première section. Ils sont inodores, lorsqu'ils ne sont pas humides : ceux qui sont insolubles n'ont pas de saveur sensible; en général leur couleur est très-variable; quelques-uns ont un éclat métallique très-vif.

La chaleur se comporte avec les sulfures comme avec les oxydes, c'est-à-dire qu'elle est sans action sur ceux des métaux des cinq premières sections, et de plus sur ceux de mercure et d'argent, à moins que ce ne soit pour faire passer des sulfures polysulfurés à un degré moins élevé de sulfuration : ceux d'or, de platine et des métaux qui accompagnent celui-ci habituellement, sont seuls réduits à l'état métallique ; mais cependant il est difficile de chasser les dernières traces du soufre.

L'oxygène et l'air agissent fortement sur les sulfures à chaud : la réaction donne des résultats variables, 1° selon la section à laquelle appartient le métal ; 2° selon la température plus ou moins élevée à laquelle on opère.

Les sulfures des métaux de la première section et de magnésium, qui est en tête de la seconde, donnent des sulfates. Ceux des autres métaux de cette section ne sont pas bien connus, excepté celui de manganèse; mais il est probable qu'ils ne laisseraient que l'oxyde, le soufre passant seulement à l'état d'acide sulfureux qui se dégagerait, comme cela arrive pour les métaux de la quatrième section.

Les sulfures de manganèse et des métaux de troisième et cinquième section, chauffés modérément, donnent des mélanges, variables dans les proportions, d'oxydes et de sulfates; la proportion de sulfate est d'autant plus considérable que la température est plus basse, et *vice versa*. Si la température est très-élevée, il ne reste que l'oxyde du métal.

Enfin les sulfures des métaux de la sixième section sont tous réduits à l'état métallique, lorsqu'on les chauffe au contact de l'air.

Ces réactions diverses sont utilisées pour la préparation de quelques sulfates, et pour les traitements métallurgiques de beaucoup de minerais métalliques, sous le nom de *grillage*.

Le gaz hydrogène réduit quelques sulfures à la chaleur rouge : il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage, et le métal reste pur. Parmi les métaux dont les sulfures ne sont pas décomposés par la chaleur seule, il ne réduit complétement que ceux d'antimoine, de bismuth et d'argent, partiellement ceux d'étain et de fer ; mais il est sans aucune action sur les sulfures de zinc et de cuivre.

Digitized by Google

Le carbone agit comme l'hydrogène dans la plupart des cas; lorsqu'on les chauffe au rouge-blanc avec les sulfures d'antimoine et de zinc, il se produit du sulfure de carbone.

Le chlore décompose tous les sulfures en se combinant avec le métal et le soufre : la température nécessaire pour produire la réaction varie selon la nature du sulfure sur lequel on veut agir.

Le brome agit presque avec la même énergie, l'iode moins facilement. Les réactions, dans ces deux cas, sont du même ordre que les réactions produites par le chlore.

L'eau décompose les sulfures des métaux de la première et de la seconde section, en les transformant en sulfates; l'hydrogène se dégage seul, avec ceux des métaux de la troisième et de la quatrième section; l'hydrogène se combine avec le soufre, en produisant du gaz sulfhydrique qui se dégage et un oxyde métallique : avec les sulfures des métaux de la cinquième section, il n'y a qu'une partie du soufre qui soit éliminée, tandis qu'une partie du métal s'oxyde; il reste une combinaison d'oxyde, et le sulfure que l'on nomme *oxysulfure*. Avec les sulfures de la sixième section le soufre est entièrement éliminé, et le métal reste pur. Lorsqu'on fait agir simultanément l'air et l'eau sur les sulfures, leur décomposition s'opère plus rapidement; les sulfures des métaux de la première section, surtout lorsqu'ils sont en dissolution et qu'ils sont exposés à l'air, sont transformés en sulfites, hyposulfites, hyposulfites sulfurés, selon que le sulfure est un proto ou un polysulfure.

Les métaux réagissent sur les sulfures des métaux des sections suivantes dans la plupart des cas; cependant l'ordre d'affinité des métaux pour le soufre n'est pas absolument le même que pour l'oxygène. Si l'on chauffait au rouge un mélange de limaille de fer et d'oxydé de cuivre en proportions convenables, on réduirait complétement le cuivre, et le fer s'emparerait de tout l'oxygène; mais, si l'on remplace l'oxyde de cuivre par le sulfure, le fer ne peut jamais s'emparer de tout le soufre, et cependant il réduit entièrement et facilement le sulfure de plomb, qui est de la même section. Les oxydes des métaux d'une section décomposent en général les sulfures des sections suivantes; ceux de la première sont souvent employés, par cette raison, pour retirer dans le laboratoire le métal d'un minerai sulfuré. Si l'on fait intervenir en même temps le charbon, il se forme un sulfure alcalin.

Les acides décomposent la plupart des sulfures : avec les monosulfures, on dégage de l'acide sulfhydrique; avec les polysulfures

Digitized by Google

solubles, on obtient du bisulfure d'hydrogène, ou de l'acide sulfhydrique et du soufre.

L'acide nitrique les transforme en sulfates : on applique dans quelques cas ce procédé en métallurgie.

Les sulfures s'unissent entre eux, et forment des combinaisons qui peuvent être considérées comme de véritables sels : le sulfure négatif est l'acide, le sulfure positif est la base, de la même manière que dans les combinaisons oxygénées : ces sels, étudiés principalement par Berzélius, ont été nommés *sulfosels*. Ils peuvent aussi se combiner avec l'acide sulfhydrique : ces combinaisons sont nommées *sulfhydrates de sulfures*.

Les sulfures des métaux sont constitués ordinairement comme les oxydes. Cependant il arrive souvent que l'on obtient des sulfures dont on ne connaît pas les oxydes correspondants, et que l'on n'a pas encore obtenu des sulfures de même ordre que certains oxydes d'un même métal. Tous les sulfures de la formule RS sont nommés *proto* ou *monosulfures;* ceux d'une formule Rs^n, sont nommés en général *polysulfures*. Les uns sont des sesquisulfures R^2S^3, les autres des $\frac{3}{4}$ de sulfure de la formule R^3S^4, etc.

PRÉPARATION.

Tous les métaux ne sont pas susceptibles de se combiner directement avec le soufre. Ainsi le zinc, l'or, ne se combinent pas avec lui directement, et probablement quelques autres encore, mais sur lesquels on n'a pas tenté l'épreuve ; en général, toutes les fois que l'on chauffe à un certain degré un mélange de métal pulvérisé ou en limaille et de soufre en fleurs, la combinaison s'opère avec production de chaleur bien supérieure à celle qui a été nécessaire pour déterminer la réaction ; souvent il y a dégagement de lumière.

Ainsi, quand on chauffe dans un ballon de verre un semblable mélange, soit avec le plomb, soit avec le cuivre, au moment où le soufre entre en vapeur, le métal y brûle avec une vive incandescence, quoique le ballon soit retiré du feu. L'expérience peut être faite d'une manière plus élégante, et qui montre mieux encore que cette haute température résulte de la combinaison. On chauffe du soufre dans un ballon de verre jusqu'à ce qu'il ait rempli sa capacité de vapeur ; et l'on y plonge alors des feuilles de cuivre très-menues, qui brûlent immédiatement avec une vive lumière.

Quelques sulfures peuvent être produits en chauffant certains métaux au contact de l'acide sulfhydrique : les métaux alcalins

Digitized by Google

sont dans ce cas ; l'hydrogène est mis en liberté, et il se produit un monosulfure ; il y a souvent production de lumière. Quelques métaux produisent ce résultat même à la température ordinaire ; l'argent est dans ce cas. Cet exemple sert encore à montrer combien l'ordre d'affinité des métaux pour l'oxygène est différent de celui de leur affinité pour le soufre ; car l'argent ne décompose l'eau ni à chaud ni à froid pour prendre l'oxygène : le cuivre et beaucoup d'autres sont dans le même cas.

D'autres métaux, au contraire, qui peuvent se combiner directement avec l'oxygène, et souvent avec une grande facilité, comme le chrome, l'urane, le titane, le tantale, le lanthane, le cérium, ne peuvent être sulfurés facilement qu'en traitant leurs oxydes fortement chauffés par le sulfure de carbone.

Les sulfures peuvent encore s'obtenir par la voie sèche, en traitant les oxydes métalliques ou leurs carbonates par un mélange de soufre et de charbon. Dans ce cas, pendant que le charbon réduit l'oxyde, le métal de celui-ci se combine avec le soufre. Au lieu de mêler le charbon, on peut n'employer celui-ci qu'à l'état de brasque : souvent on se borne à mêler les oxydes avec le soufre ; mais alors on n'a pas, comme dans l'autre cas, un sulfure pur, mais un mélange qui varie selon la section à laquelle appartient le métal. Avec les métaux alcalins on obtient un mélange de sulfate et de sulfure. Si l'on ne met que la quantité de soufre nécessaire pour produire la réaction, on a l'équation suivante :

$$4\,RO + 4\,S = RO,\,SO^3 + 3\,RS;$$

mais ordinairement on met un grand excès de soufre, et l'on obtient alors toujours 1 équivalent de sulfate et 3 équivalents d'un polysulfure, dont la formule peut être R, S^2, S^3, S^4, ou même S^5, qui est la combinaison la plus élevée à laquelle on soit généralement parvenu.

Avec les autres métaux, dont l'affinité pour l'oxygène est moindre, et dont les oxydes sont des bases beaucoup moins puissantes, il se forme seulement de l'acide sulfureux qui se dégage en un sulfure métallique : cette réaction se traduit par la formule suivante :

$$2\,RO + 3\,S = 2\,RS + SO^2.$$

Avec quelques métaux on obtient seulement des combinaisons en proportions définies, que l'on nomme *oxysulfures ;* le manganèse, le cobalt, le nickel, sont dans ce cas.

Enfin, lorsqu'on chauffe au rouge un sulfate dans un creuset brasqué, ou un sulfate mélangé de charbon, l'acide sulfurique et l'oxyde

Digitized by Google

sont décomposés; il se dégage de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone : le métal est à l'état de protosulfure.

Par la voie humide on peut aussi obtenir les sulfures métalliques en traitant leurs dissolutions salines par un courant de gaz sulfhydrique, s'ils appartiennent à la cinquième ou à la sixième section, et ceux d'étain et d'antimoine, de la quatrième, ou par la dissolution d'un sulfure alcalin, si le métal est des quatre dernières sections; ils agissent aussi sur les sulfures de quelques métaux de la seconde. Les deux modes de réaction se traduisent ainsi :

1° $RO, SO^3 + HS = RS + SO^3HO$; 2°, $RO,SO^3 + R'S = RS + R'O,SO^3$. Par ces réactions on peut obtenir des degrés de sulfuration correspondant à ceux d'oxydation des métaux R^2O^3, $3\ SO^3 + 3\ R'S = R^2S^3 + 3\ (R'O, SO^3)$: cet exemple suffit pour montrer que la quantité de sulfure alcalin ou d'acide sulfhydrique qui réagit doit être proportionnelle au degré d'oxydation du métal que l'on veut transformer en sulfure.

On peut encore obtenir les degrés supérieurs de sulfuration de divers métaux en traitant leurs dissolutions salines de protoxyde par celle de sulfures alcalins de formules correspondantes RS^2, RS^3.

Les sulfures des métaux alcalins peuvent être aussi obtenus par voie humide; et c'est ainsi qu'on les prépare lorsqu'ils sont destinés à servir de réactifs. On fait une dissolution de l'oxyde alcalin : on la sépare en deux parties égales, et l'on fait passer à travers l'une d'elles un courant d'acide sulfhydrique en excès : on obtient ainsi un sulfhydrate de protosulfure :

$$RO + 2\ HS = RS, HS + HO.$$

En ajoutant alors à ce produit la portion égale de dissolution d'oxyde mise en réserve, on obtient deux équivalents de protosulfure :

$$RS, HS + RO = 2\ RS + HO.$$

Quelques sulfures sont employés comme couleurs; d'autres, en médecine : leur importance réelle est pour l'extraction de leurs métaux.

SÉLÉNIURES.

L'analogie complète qui existe entre le sélénium et le soufre doit faire prévoir que la plupart des propriétés des séléniures ne sont que la répétition de celles que présentent les sulfures; ils ont été beaucoup moins étudiés. La rareté du sélénium leur ôte toute importance. Ils ont plus généralement l'aspect et l'éclat métallique. Les sulfures

Digitized by Google

des métaux alcalins ne le présentent jamais, tandis que leurs séléniures le possèdent.

L'action de l'air sous l'influence de la chaleur ou de l'eau est aussi un peu différente. Ainsi, lorsqu'on chauffe un séléniure au contact de l'air, le sélénium se dégage en entier dans beaucoup de cas, soit libre, soit à l'état d'oxyde; quelquefois, si le métal forme des bases énergiques, il se forme un sélénite; le séléniure d'antimoine se change en oxyséléniure. Les séléniures en dissolution laissent déposer du sélénium en poudre rouge. Les séléniures alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Le sélénium peut, comme le soufre, se combiner en diverses proportions avec un même métal; les uns sont probablement basiques, d'autres acides, ou enfin indifférents. Les séléniures acides et basiques peuvent se combiner entre eux, et former des sels particuliers, comme les sulfures; on les nomme *sélénisels*.

Les divers acides se comportent avec les séléniures de la même manière qu'avec les sulfures.

On peut produire directement, à chaud, la combinaison du sélénium avec les métaux, plus facilement même que celle du soufre. Avec le potassium il y a souvent détonation, et le zinc que l'on ne peut combiner ainsi avec le soufre se combine, au contraire, avec le sélénium lorsqu'on fait passer ce corps en vapeur sur le zinc chauffé au rouge.

Par la voie humide on peut les obtenir par l'acide sélénhydrique ou les séléniures alcalins, agissant sur les dissolutions salines des autres métaux.

On ne trouve que les séléniures de plomb et de cuivre dans la nature; ils accompagnent toujours les sulfures des mêmes métaux. Ils sont tous sans usage, si ce n'est dans les laboratoires.

TELLURURES.

L'histoire des tellurures est à peine connue; mais l'analogie fait prévoir qu'ils ne pourraient présenter que de légères différences avec les sulfures, et surtout avec les séléniures, dont ils se rapprochent le plus. Leurs modes de préparation seraient du même genre; mais, en général, c'est plutôt par la voie humide qu'on les obtient. On ne trouve dans la nature que ceux de plomb, de bismuth, d'argent et d'or, et souvent combinés ensemble.

Digitized by Google

CARBURES.

Lorsqu'on réduit un oxyde métallique à une très-haute température en le mêlant avec du charbon ou dans un creuset brasqué, le métal obtenu retient toujours une certaine quantité de carbone ; cette combinaison s'opère quelquefois lorsque ces métaux sont chauffés au rouge, seulement au contact du charbon ; ils l'absorbent en se combinant avec lui, mais toujours en très-petite quantité.

On obtient quelquefois des combinaisons qui contiennent de grandes quantités de carbone, en décomposant des cyanures métalliques par la chaleur rouge. Dans ce cas, on peut obtenir des combinaisons à équivalents égaux. Les sels métalliques formés par des acides organiques, qui contiennent toujours une grande quantité de carbone, donnent des résultats semblables dans quelques cas.

La présence d'une faible proportion de carbone combinée avec le métal suffit pour modifier beaucoup ses propriétés. Un seul métal produit des résultats qui ont une grande importance par leurs proprétés, et les applications que l'on en fait; c'est le fer dont les carbures sont la fonte et l'acier.

BORURES.

Ces combinaisons sont à peine connues. On n'a étudié jusqu'ici que le borure de fer : on l'obtient en chauffant du borate de fer dans un creuset brasqué ; mais alors c'est un mélange de borure et de carbure. On obtient le borure de fer pur en réduisant par l'hydrogène le borate chauffé au rouge dans un tube de porcelaine.

M. Balmain a obtenu les borures de potassium et de zinc en chauffant les cyanures de ces métaux avec de l'acide borique anhydre en proportions convenables pour opérer la réaction : le mélange était placé dans un petit creuset de porcelaine couvert, et celui-ci entouré de poudre de charbon dans un creuset de terre, puis chauffé à la forge pendant une heure. Les borures obtenus ainsi étaient blancs, friables, inaltérables à l'air, et très-difficilement attaqués par les acides. Les hydrates alcalins, au contraire, les décomposent au rouge en produisant un borate; il y a en même temps dégagement d'ammoniaque, ce qui démontre que ce ne sont pas de simples borures de ces métaux, mais une combinaison plus complexe, qui est peut-être un borure de nitrogène et de métal : ce produit doit être étudié. Ce sont probablement des boronitrures.

Digitized by Google

M. Balmain a obtenu des *boronitrures* en chauffant à la forge des mélanges de cyanure et d'acide borique, en proportion telle que le carbone du cyanogène peut produire de l'acide carbonique avec l'oxygène de l'acide borique.

SILICIURES.

Le silicium a une grande affinité pour le fer, et la combinaison s'opère avec tant de facilité qu'elle a lieu dans toutes les circonstances où une action réductive se trouve réunie à une forte chaleur; cette combinaison est semblable à celle que produit le carbone. En général, la combinaison ne contient qu'une faible proportion de silicium; lorsqu'il est en quantité un peu considérable, le métal est moins facilement attaquable par les acides. Le silicium se combine aussi avec le platine, le potassium, le sodium, et probablement quelques autres métaux.

Lorsqu'on chauffe à la forge un silicate métallique avec la quantité de charbon nécessaire pour se combiner avec toute la quantité d'oxygène contenu dans le sel, on obtient une matière pulvérulente qui est un siliciure; rarement on obtient un culot : mais, si l'on chauffe ainsi un mélange de métal en limaille d'acide silicique et de charbon en proportion convenable, on obtient presque toujours un culot bien fondu, métallique, qui est un mélange du métal et de son siliciure.

Un seul d'entre eux, le ciliciure de fer, offre de l'intérêt par le rôle qu'il joue dans la fonte, qui contient souvent 3 pour 100 de silicium; il se rencontre aussi dans quelques aciers, ce que nous verrons plus en détail aux articles de ces composés importants.

PHOSPHURES.

Les phosphures ne se rencontrent jamais dans la nature; ils sont tous solides, cassants, fusibles : ils présentent souvent un éclat métallique assez vif; mais, dans ce cas, il y a toujours un excès de métal; leur couleur varie comme celle des sulfures.

Tous les phosphures sont insolubles dans l'eau, sans exception; ceux de la première section décomposent l'eau en dégageant de l'hydrogène phosphoré, dont l'odeur offre le moyen de reconnaître leur présence : l'eau est sans action sur ceux des quatre dernières sections.

Les phosphures des métaux des quatre dernières sections perdent

Digitized by Google

une partie de leur phosphore lorsqu'on les chauffe, et d'autant plus que la chaleur est plus forte. On ne peut cependant, par ce moyen, l'éliminer entièrement : la présence d'une très-faible proportion de phosphore suffit pour rendre les métaux cassants.

Chauffés au contact de l'air ou de l'oxygène, les phosphures des cinq premières sections se transforment en phosphates; ceux de la sixième, en acide phosphorique et métal.

Le chlore, le brome et l'iode agissent sur les deux éléments des phosphures, se combinant au phosphore et au métal. Le soufre agit à peu près de la même manière.

On peut obtenir les phosphures par un grand nombre de procédés, par la voie sèche. On peut aussi obtenir ceux des quatre dernières sections par la voie humide.

Par la voie sèche : 1° en faisant passer sur un métal fondu de la vapeur de phosphore, ou en le projetant par petites portions sur le métal fondu dans un creuset; ce qui exige de grandes précautions.

2° En faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré sur un des métaux des quatre dernières sections, chauffé dans un tube de porcelaine.

3° En chauffant un phosphate dans un creuset brasqué, ou un mélange du phosphate avec la quantité de charbon nécessaire pour absorber l'oxygène, recouvrant le mélange de poudre de charbon.

4° En mélangeant aussi du phosphate acide de chaux fondu avec le métal dont on veut obtenir le phosphure, ou son oxyde, et, dans les deux cas, en y ajoutant du charbon. On peut remplacer le phosphate de chaux par l'acide phosphorique vitrifié.

5° En décomposant les phosphates, chauffés au rouge dans un tube de porcelaine, par un courant de gaz hydrogène sec.

6° Enfin en traitant par le phosphore en vapeur les oxydes des métaux de la première, de la troisième, de la quatrième, et quelques-uns de la sixième section, chauffés convenablement. Ce procédé est employé principalement pour les phosphures de barium et de calcium. Dans cette opération, le produit est toujours un mélange de phosphate et de phosphure. C'est pourquoi on dit *phosphure de chaux, phosphure de baryte :* quoique ce nom soit mauvais, il sert toujours à les distinguer des phosphures purs.

La voie humide consiste à traiter les dissolutions métalliques des quatre dernières sections par le gaz hydrogène phosphoré.

Digitized by Google

ARSÉNIURES.

Les arséniures sont tous insolubles dans l'eau, comme les phosphures, auxquels ils ressemblent beaucoup. On en trouve un certain nombre dans la nature, souvent associés aux sulfures, et constituant alors des *arséniosulfures*. Ce sont les arséniures de fer, de cobalt, de nickel, d'antimoine, de cuivre, de plomb, de bismuth. La chaleur décompose en partie les arséniures des troisième, quatrième, cinquième section, et presque complétement ceux de la sixième. On a longtemps opéré l'extraction du platine en se fondant sur cette propriété.

Chauffés au contact de l'air, l'arsenic et le métal s'oxydent, l'arsenic se dégage à l'état d'acide arsénieux, dont on reçoit, en grand, les vapeurs dans des chambres de condensation. On a vu que l'extraction de l'acide arsénieux était fondée sur cette propriété. L'eau décompose les arséniures de la première section : il se dégage de l'hydrogène arséniqué, les acides étendus produisent la même réaction sur les arséniures des trois premières sections. Les acides concentrés oxydent l'arsenic et le métal en même temps.

Les arséniures ont en général un éclat métallique très-vif ; ils sont friables ; la plus petite quantité d'arsenic dans un métal le rend cassant. Les arséniures sont en outre durs, et souvent susceptibles d'un très-beau poli. C'est pourquoi certains miroirs de télescope sont faits avec l'un d'eux. Cependant cet éclat ne se présente pas sur les arséniures dans lesquels le métal est en excès.

On prépare les arséniures : 1° directement, en chauffant un mélange des métaux et de l'arsenic en poudre. 2° En chauffant un mélange d'arséniate ou d'arsénite métallique et de charbon. 3° On peut obtenir ceux des trois premières sections et celui d'étain au moyen d'un courant de gaz hydrogène arséniqué sur les métaux chauffés au rouge dans un tube de porcelaine. 4° Par voie humide, au moyen d'un courant de gaz hydrogène arséniqué, à travers les dissolutions métalliques des quatrième, cinquième et sixième section.

COMBINAISON DES MÉTAUX ENTRE EUX. ALLIAGES.

Presque tous les métaux peuvent se combiner entre eux ; ils peuvent, au moyen de la fusion, se dissoudre les uns dans les autres en proportions indéfinies ; mais, en se solidifiant, il s'opère toujours sensiblement des séparations d'alliages de différentes compositions, mais en proportions définies. En s'unissant ainsi, les métaux changent de propriétés, et en acquièrent ainsi souvent qui permettent de

Digitized by Google

les appliquer à des usages pour lesquels ils ne seraient pas propres si l'on voulait les employer seuls. Les uns perdent de leur mollesse; les autres, qui seuls sont durs, cassants, friables même, prennent de la malléabilité. En général, un alliage est toujours plus dur que les métaux qui le composent, s'ils sont, chacun d'eux, malléables à l'état de pureté. Le cuivre pur est très-malléable, l'étain est mou; si l'on combine ces métaux dans certaines proportions, on obtient un alliage tellement dur que les anciens en fabriquaient des outils pour travailler les pierres et des armes de guerre. Les Péruviens et les Mexicains, qui ne connaissaient pas le fer avant la découverte de l'Amérique, fabriquaient leurs outils avec un alliage semblable. Les anciens Égyptiens en fabriquaient de semblables.

Le plomb seul serait trop mou pour résister à l'action des presses d'imprimerie; l'antimoine serait trop cassant et s'égrènerait : en alliant ces deux métaux, on obtient un composé assez dur pour résister aux presses, pas assez pour couper le papier.

Les monnaies ne pourraient être faites avec de l'or ou de l'argent purs : les empreintes disparaîtraient trop facilement, ces métaux étant trop mous. On corrige ce défaut en combinant avec l'or et l'argent une certaine proportion de cuivre qui leur communique une dureté assez grande pour que ces empreintes se conservent très-longtemps.

L'alliage de fer et d'antimoine est tellement dur qu'il fait feu au briquet.

On n'emploie dans les arts qu'un très-petit nombre de métaux purs; ce sont :

Le fer,	le cuivre,
le zinc,	le mercure,
le nickel,	l'argent,
l'aluminium,	l'or,
l'étain,	le platine,
le plomb,	

auxquels il faut ajouter l'antimoine et le bismuth, qui servent seulement à produire quelques alliages.

Le nombre des alliages employés est, au contraire, très-considérable.

La densité des alliages n'est pas ordinairement la moyenne des densités des métaux qui le composent : les uns ont une densité qui lui est supérieure, et leur volume est alors moindre; les autres, au contraire, ont une densité plus faible, et par conséquent un volume plus grand.

Digitized by Google

Les alliages employés dont la densité est plus grande que la moyenne sont ceux de :

Cuivre et zinc,
Cuivre et étain,
Plomb et bismuth,
Plomb et antimoine.

Ceux dont la densité est plus petite sont ceux de :

Or et argent,
Or et cuivre,
Argent et cuivre,
Étain et plomb,
Étain et antimoine.

La conductibilité des alliages pour la chaleur et l'électricité est en général inférieure à celle des métaux qui les composent. Quelques-uns d'entre eux développent facilement l'électricité par frottement; les amalgames d'étain et de zinc sont ceux chez lesquels cette propriété est plus marquée, et les seuls employés pour frotter les coussins des machines électriques.

Quelques alliages sont extrêmement sonores ; ce sont surtout ceux de cuivre et de zinc, et plus encore ceux de cuivre et d'étain : leur puissance sous ce rapport est supérieure à celle du cuivre, qui est le plus sonore de tous les métaux.

La fusibilité des alliages est presque toujours plus grande que la moyenne, et quelquefois bien plus que celle du plus fusible des métaux qui les composent ; ainsi l'alliage composé de 8 de bismuth, 5 de plomb et 3 d'étain, fond à + 94° ; et cependant

Le plomb fond à + 325°		
Le bismuth, à + 265°		moyenne + 276°,8.
L'étain, à + 228°		

Les alliages de deux métaux, faits en différentes proportions, fondent aussi naturellement à des températures différentes. Lorsqu'on fond deux métaux ensemble, ils se dissolvent l'un dans l'autre en proportions indéfinies; mais, lorsqu'on laisse refroidir, une partie de l'alliage se solidifie lorsque le refroidissement est arrivé à un certain degré, l'autre partie de l'alliage reste liquide ensuite pendant un temps assez long; si l'on sépare la portion restée liquide, quand on la décante elle ne se solidifie que longtemps après et l'on voit que les deux alliages, l'un peu et l'autre très-fusible comparativement, sont à proportions définies, souvent tous les deux, mais toujours au

Digitized by Google

moins celui qui se solidifie le dernier, et à une température constante. M. Rudberg, en fondant le plomb et l'étain en différentes proportions, a constamment trouvé la partie qui restait liquide composée de 1 équivalent de plomb et de 3 d'étain, qui se solidifie à + 187°.

Le phénomène se passe ainsi lorsque les deux métaux ont des fusibilités peu éloignées l'une de l'autre; mais si les deux métaux alliés fondent, au contraire, à des températures très-différentes, lorsque l'alliage est arrivé à un degré inférieur à celui de sa fusion, mais un peu supérieur à celui de la fusion du plus fusible, celui-ci peut s'écouler presque entièrement, entraînant un peu de métal le moins fusible, qui retient la même proportion de celui qui l'est le plus. Cette propriété est mise à profit dans l'industrie : on la nomme *liquation;* elle s'opère souvent dans les masses considérables d'alliages, et nécessite une fusion nouvelle des objets fabriqués, comme les canons de bronze.

Lorsqu'on laisse refroidir lentement les alliages, et que l'on observe les changements de température, on remarque qu'à différentes époques du refroidissement le thermomètre reste stationnaire, et chacune d'elles correspond à la cristallisation d'un alliage à proportions définies, qui est en petits grains cristallins.

On voit par ces résultats qu'il est impossible qu'un alliage, lorsqu'il est solidifié, présente dans tous les points de sa masse une composition identique; aussi, lorsqu'on essaye un lingot d'argent sur plusieurs points, trouve-t-on des titres très-différents. Je fis couler en ma présence, pour M. Darcet, lorsque j'étais essayeur de la fabrication des monnaies, un cube d'argent de 33 centimètres de côté; sur ce cube, scié par le milieu, on prit 9 essais, 4 aux angles, 4 au milieu de chaque arête, 1 au centre : les essais présentèrent des différences dont les extrêmes furent de 27 millièmes, la moyenne ayant le titre légal de 900.

Lorsqu'un alliage contient un métal volatil, on peut le séparer en élevant la température à un degré suffisamment élevé : les amalgames ou alliages qui contiennent du mercure sont dans ce cas; quant à ceux qui renferment du zinc, on peut bien diminuer la plus grande partie de ce métal, mais il en reste toujours une petite quantité.

La séparation du métal volatil est d'autant plus facile que les deux métaux combinés ont moins d'affinité l'un pour l'autre.

Les propriétés chimiques des alliages dépendent de celles des

Digitized by Google

métaux qui les composent; mais cependant, en général, les réactions des divers agents sont moins énergiques sur eux que sur leur composants pris isolément, quand l'alliage est formé de métaux qui ont une grande affinité l'un pour l'autre.

Dans quelques cas particuliers cependant, l'action est, au contraire, beaucoup plus vive. Dans ce cas, le phénomène provient probablement de ce que les produits qui résultent de cette réaction ont plus d'affinité l'un pour l'autre que les deux métaux eux-mêmes, c'est-à-dire que l'un des deux composés produits est très-électro-négatif par rapport à l'autre : ce qui a fait supposer que là il y avait aussi une action électrique qui facilitait la combinaison.

Ce phénomène est très-marqué sur un alliage de plomb et d'étain, qui brûle beaucoup plus facilement que le plomb ou l'étain séparément; il brûle même presque comme de l'amadou quand il est chauffé au rouge, aussi le nomme-t-on *alliage combustible*.

Quelques alliages sont même pyrophoriques, c'est-à-dire qu'ils s'enflamment spontanément à l'air humide; mais ils n'offrent cette particularité que parce que, contenant un métal extrêmement oxydable, ils présentent en même temps une porosité extrême, comme l'alliage de potassium et d'antimoine résultant de la décomposition de l'émétique, qui est un tartrate de potasse et d'antimoine : cette décomposition doit être faite à une température assez élevée pour être complète, mais pas assez pour opérer un commencement de fusion; car, dans ce cas, l'effet pyrophorique ne peut plus se produire, et l'alliage décompose seulement l'eau à froid.

Lorsqu'on chauffe un alliage au contact de l'air, les métaux pourront donc s'oxyder simultanément, s'ils sont tous de l'une des cinq premières sections; mais, si l'un d'eux est de la sixième, il ne s'oxydera pas, et l'on pourra ainsi le séparer des autres; si même l'un d'eux est moins facilement oxydable, on pourra l'obtenir pur en arrêtant l'opération à temps.

On utilise aussi cette propriété dans les laboratoires et dans l'industrie, par exemple, pour retirer l'argent du plomb argentifère, pour affiner le cuivre, etc.

Il arrive quelquefois cependant qu'un effet opposé se produit, c'est-à-dire qu'un métal qui seul ne s'oxyderait pas, soit par l'action de l'air, soit par celle des acides, comme l'acide nitrique, s'oxyde, au contraire, quand il est allié; aussi, dans la coupellation d'un alliage de cuivre et d'argent, au moyen du plomb, il y a toujours une certaine portion d'argent qui est oxydée, puisqu'on

Digitized by Google

en trouve dans la coupelle; quand on traite le platine seul par l'acide nitrique, on n'en dissout pas la plus petite trace; mais, si on l'allie à l'argent, l'acide nitrique le dissout en même temps que ce dernier; ce dont on s'aperçoit facilement à la coloration de la liqueur.

Dans d'autres cas, au contraire, en alliant un métal soluble dans l'acide nitrique comme l'argent, à l'or qui n'est pas attaquable, celui-ci empêche l'action de se produire, à moins que la proportion d'argent soit au moins trois fois en poids celle de l'or : mais, même dans ce cas, l'or n'est jamais dissous.

Les effets inverses de l'action de l'acide nitrique sur les alliages d'argent et de platine, d'argent et d'or, sont utilisés pour la séparation de l'or du platine dans les essais.

Ces généralités suffisent pour faire comprendre l'importance des alliages que l'on peut considérer comme des métaux particuliers jouissant de propriétés manquant aux métaux isolés, pour les usages auxquels on les destine; quant aux différences plus ou moins marquées que chaque alliage peut présenter par rapport aux propriétés générales, tous ceux qui sont utilisés dans l'industrie seront étudiés séparément, et c'est alors que leurs caractères spécifiques devront être détaillés.

On ne rencontre qu'un petit nombre d'alliages dans la nature; ce sont : celui de mercure et d'argent, qui est souvent cristallisé, et que les minéralogistes nomment *mercure argental;* ceux d'or et d'argent, d'iridium et d'osmium, de platine et de rhodium, de palladium, de ruthénium, quelquefois mais rarement de cuivre et d'argent.

Les alliages s'obtiennent toujours par la fusion des métaux que l'on veut unir. Lorsqu'on n'agit que sur des quantités peu considérables, l'opération se fait dans des creusets; lorsque les métaux sont liquéfiés, on les brasse avec une tige de fer au moment de les couler, ou, si le creuset est de grande dimension, comme ceux qui servent pour l'argent que l'on doit monnayer, avec les grandes cueillers de fer ou poches qui doivent servir à le couler. Le brassage doit être opéré au moment de la coulée, qui se fait, soit dans des lingotières dont la forme est très-variable, soit dans des moules en sable.

Pour la préparation des alliages qui servent de soudure aux bijoutiers, on ne se contente pas de ce premier coulage : on fond de nouveau l'alliage, pour l'avoir plus homogène.

Lorsqu'on fond les alliages en très-grande quantité, comme cela

Digitized by Google

est nécessaire pour couler des canons, des cloches, des statues, etc., la fusion est obtenue dans des fours à réverbères qui seront décrits en traitant de ces diverses opérations.

Les alliages étant de véritables combinaisons, ils ne se forment jamais sans une élévation de température, quelquefois très-considérable. Lorsqu'on prépare le laiton, qui est un alliage de cuivre et de zinc, on ajoute le zinc par portions successives, lorsque le cuivre est fondu ; il faut en mettre toujours peu à la fois, parce qu'au moment où la combinaison s'opère, la température s'élève tellement qu'une partie notable du zinc serait volatilisée. Si l'on fondait séparément les deux métaux, et qu'on voulût les mêler dans cet état, il pourrait se produire une explosion : en tous cas, il y aurait projection violente, due à la réduction en vapeur d'une grande partie du zinc.

Le platine très-divisé, ou en feuilles minces, fondu avec de l'étain, développe aussi une température extrêmement élevée.

Ces exemples suffisent pour montrer que dans la préparation des alliages il est nécessaire de prendre quelques précautions, surtout si l'on veut y introduire un métal volatil comme le zinc, le cadmium : à plus forte raison si c'est du mercure, dont la volatilité est beaucoup plus considérable.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Dans l'origine de la chimie, de l'alchimie même, pour mieux dire, on désignait sous le nom de *sels* toutes les substances qui, plus ou moins solubles, avaient une saveur sensible, pouvaient cristalliser, et donner ainsi des corps solides, transparents, etc.

Depuis la découverte de l'oxygène et l'établissement de la nomenclature, on a donné exclusivement le nom de sels à toutes les corps résultant de la combinaison de deux composés binaires, l'un électro-négatif, c'est l'acide, l'autre électro-positif par rapport au premier, c'est la base, quelle que fût d'ailleurs la composition de ces deux corps, acide et base : de là les *oxysels*, dont les acides et les bases sont des combinaisons oxygénées ; les *sulfosels*, dont les acides et les bases sont des combinaisons sulfurées, etc.

Il est imposible de considérer les sels seulement comme constitués ainsi. Berzélius regarde avec raison les combinaisons simplement binaires du chlore, du brome, etc., du cyanogène, avec les métaux, comme de véritables sels. Les alchimistes avaient raison, la nomenclature a tort.

Digitized by Google

Un sel est donc non-seulement toute combinaison contenant un acide et une base, mais aussi toute combinaison qui par son union avec l'eau peut produire un acide et une base en même temps.

La constitution des sels a donné lieu à deux théories qui, bien qu'arrivant en définitive au même résultat final, sont diamétralement opposées : 1° celle de Lavoisier, généralement adoptée, peut-être plutôt par habitude que parce que l'on est plus convaincu de sa réalité; 2° celle de Davy, qui certainement avait un génie scientifique aussi puissant que celui de Lavoisier.

Lavoisier disait : Il n'y a que des oxysels et des oxybases; H. Davy, au contraire : Il n'y a pas d'oxacides réels; il n'y que des hydracides. Les deux théories s'appuyaient sur la même expérience.

Quand on met du gaz ammoniac sec en présence d'un acide anhydre, on ne produit pas le sel qui devrait se former d'après la théorie de Lavoisier, prise au pied de la lettre. Davy, d'après ce résultat, dit : Donc SO^3, qui représente l'acide sulfurique anhydre, n'est pas un acide; car il ne rougit pas non plus le papier de tournesol sec. Mais, quand on ajoute de l'eau, HO, au mélange de $SO^3 + NH^3$, SO^3 devient alors H,SO^4, hydracide du même ordre que l'acide chlorhydrique, et composé d'un radical complexe SO^4, analogue au cyanogène C^2N, jouant le même rôle que le cyanogène, le chlore, etc., et qui, comme eux, produit, en s'unissant à l'équivalent d'hydrogène, un acide hydrique qui peut alors, comme l'acide chlorhydrique HCl, se combiner avec l'ammoniaque : d'où il résulte le produit NH^3, HSO^4, correspondant à NH^3, HCl. Ainsi la combinaison saline ne se forme que par la production de l'acide hydrique s'unissant à l'ammoniaque, qui est une hydrobase.

Dans cette théorie, qui est admise par Graham, Daniell et quelques autres, chaque acide serait produit par un corps halogène simple ou complexe et particulier; ce qui n'est pas impossible, mais présente le grand inconvénient de nécessiter la création de noms si compliqués que Graham et Daniell ont reculé eux-mêmes devant ceux qu'ils avaient formés, tels que acide *sulfatoxygenhydrique*, ou *oxysulfionhydriqae*, pour représenter l'acide sulfurique.

Lavoisier, d'après la même expérience, disait : L'acide sulfurique anhydre n'agit pas sur le papier de tournesol, de même que l'acide silicique et tout autre n'agissent pas, d'après l'adage : *Corpora non agunt, nisi soluta*. S'il ne se combine pas avec le gaz ammoniac sec NH^3, c'est que ce corps n'est pas une base, il n'y a pas d'hydrobase; mais, si l'on ajoute de l'eau, il se produit de l'oxyde d'ammo-

Digitized by Google

nium NH^4O, qui, étant une base, peut se combiner avec l'acide SO^3, et former le sulfate d'ammoniaque, NH^4O,SO^3.

Les deux théories expliquent aussi bien les phénomènes de la formation des sels; peu importe donc réellement à laquelle on donne la préférence : celle de Lavoisier étant généralement suivie, c'est aussi celle que l'on adoptera dans ce traité. Ces deux opinions n'ont été exposées que pour montrer qu'il fallait se garder de considérer comme absolues toutes les théories qui ont été adoptées; mais, tant qu'elles peuvent expliquer convenablement les réactions, l'on ne peut faire mieux que de les suivre.

Dans tout sel, l'un des composants, simple ou complexe, est électro-négatif : c'est l'acide ou le corps pouvant former un acide lorsqu'on le met en contact avec l'eau, c'est lui qui détermine le genre du sel; l'autre est électro-positif : c'est la base, simple ou complexe, qui constitue l'espèce.

Les sels sont distingués en neutres, acides et basiques : les sels acides étaient souvent désignés par le nom de *sur-sels*, et les sels basiques par celui de *sous-sels;* cette dernière dénomination est encore employée quelquefois.

On comprenait seulement jadis sous le nom de *sels neutres* ceux qui n'avaient pas d'action acide ni alcaline sur les *réactifs colorés;* mais, depuis l'établissement des équivalents, on a été conduit à considérer comme tels tous les sels qui sont composés de 1 équivalent du corps négatif et de 1 du corps positif, quoique ce sel pût cependant exercer des actions acides ou basiques sur les réactifs colorés, dont le plus important, souvent employé, la *teinture de tournesol*, peut être considéré comme un sel formé d'un acide organique rouge, combiné avec une base avec laquelle il forme un sel bleu.

La sensibilité de ce réactif est d'autant plus grande qu'elle ne contient pas de base libre en excès; car, s'il en était ainsi, un acide ne pourrait agir avant d'avoir neutralisé d'abord cet excès de base. Si l'on traite cette teinture par un acide puissant, il s'emparera facilement de cette base, et l'acide rouge paraîtra avec sa couleur naturelle; si, au contraire, on la traite par un acide faible, il ne pourra enlever qu'une partie de la base, qui, se partageant également entre les deux acides, laissera ainsi un mélange de l'acide du tournesol, que l'on peut, pour simplifier, nommer *tournesolique*, et de tournesolate bleu, d'où il résulte cette nuance violacée, vineuse, que l'on donne comme le caractère des acides faibles.

Si donc on essaye un sel avec cette teinture pour reconnaître

Digitized by Google

s'il est acide, basique ou neutre, le sel étant neutre, il pourra se présenter trois cas : 1° le sel sera sans action sur la teinture bleue et sur celle qui aura été rougie préalablement par un acide; 2° le sel pourra rougir la teinture bleue; 3° il pourra ramener au bleu la teinture rougie.

Dans le premier cas, le sel est-il nécessairement neutre? Non. En effet, l'acide sulfureux SO^2 est un de ces acides faibles qui ne font passer le tournesol qu'à la nuance vineuse; c'est donc un acide peu énergique. Si on le combine avec une base énergique, comme la potasse ou la soude, en faisant absorber à ces bases autant de gaz sulfureux qu'elles en pourront prendre, on obtiendra en définitive un sel cristallisé, un *sulfite*, ne rougissant pas la teinture de tournesol que l'on y ajoutera : on en devrait conclure que c'est un sel neutre; mais, si on laisse cette dissolution colorée en bleu exposée à l'air, l'acide sulfureux absorbera peu à peu l'oxygène de l'air et se changera en acide sulfurique SO^3, qui est, au contraire, un des acides les plus énergiques : on n'a rien ajouté que de l'oxygène; on n'a donc pas augmenté la proportion d'acide, mais on l'a fait changer de nature; on a un *sulfate* au lieu d'un *sulfite*, et la dissolution devient rouge : le sel, quoique ne rougissant pas le tournesol, n'était donc pas un sel neutre.

Dans le second cas, le sel peut rougir la teinture de tournesol, et cependant être un sel neutre. Si l'acide est très-énergique et la base très-faible, le sel, quoique neutre, devra rougir la teinture; car la base énergique, unie à l'acide tournesolique, enlèvera l'acide à la base faible du sel que l'on essaye, et l'acide du tournesol, qui n'est plus combiné, apparaît avec sa couleur, quoique le sel soit neutre.

Dans le troisième cas, un sel neutre peut ramener au bleu la teinture de tournesol rougie. Lorsque ce sel est composé d'une base énergique et d'un acide faible, sa base énergique se combinera avec l'acide du tournesol, et produira un sel bleu.

La combinaison de l'acide sulfureux avec les bases énergiques peut être neutre en réalité, et cependant avoir une réaction alcaline : si à une dissolution semblable on ajoute de la teinture de tournesol rougie, elle devient bleue; mais, si on abandonne cette dissolution à l'air sans la colorer, et qu'on ajoute de la même teinture rougie au bout de quelques jours, l'acide SO^2, ayant absorbé de l'oxygène, sera devenu, comme dans le cas cité plus haut, de l'acide sulfurique SO^3, et le sulfite de potasse ou de soude, transformé en sulfate, est

Digitized by Google

composé d'acide et de base d'énergies égales, et combinés alors avec tant de force qu'ils ne peuvent se séparer pour se combiner ni avec la base ni avec l'acide de la teinture, qui, bleue ou rouge, conserve sa teinte.

Un même sel peut même indiquer des caractères acides avec l'un des réactifs colorés, et des caractères basiques avec un autre. Le nitrate et l'acétate de plomb rougissent la teinture de tournesol. On devrait en conclure, si l'on s'en rapportait à ce caractère, que ce sont des sels acides; mais en même temps ils bleuissent l'hématine, qui est la matière colorante du campêche. On devrait en conclure que ces sels sont basiques.

On voit, par ces divers exemples, que l'on ne peut pas s'en rapporter d'une manière absolue aux réactifs colorés, pour décider si un sel est neutre ou non. On a donc pris une autre base pour qualifier un sel neutre, et l'on a pensé que l'on ne devrait considérer comme neutre que les sels qui renferment des équivalents égaux d'acide et de base supposée protoxyde, ou, ce qui revient au même, un rapport, qui est constant, entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, rapport que nous déterminerons plus tard.

Les sels acides sont donc ceux qui pour 1 équivalent de base contiennent plus de 1 équivalent d'acide ; et les sels basiques, ceux qui pour 1 équivalent d'acide en contiendront plus de 1 de base.

L'excès de base ou celui d'acide n'est jamais indéfini : il suit toujours une certaine progression qui, observée d'abord par Dalton sur les sels, puis sur toutes les combinaisons chimiques, a montré que lorsque deux corps, simples ou composés, se combinent en diverses proportions, ces quantités sont toujours en rapports simples. C'est la loi des *proportions multiples* que nous avons citée dans les premières généralités, et que l'on nomme aussi *loi de Dalton*.

Wenzel avait, longtemps auparavant, remarqué qu'une même quantité d'une base donnée, potasse, ou soude, ou chaux, etc., était neutralisée par des poids différents des divers acides ; et réciproquement, qu'un même acide était neutralisé par des poids différents des diverses bases.

Wenzel avait pu ainsi, au moyen d'une même base, trouver les véritables équivalents des divers acides les uns par rapport aux autres, et les équivalents relatifs des bases par les poids différent de chacune d'elles qui étaient nécessaires pour neutraliser un même acide.

Richter, poursuivant les recherches de Wenzel, trouva que les

Digitized by Google

quantités diverses des différentes bases nécessaires pour neutraliser un acide contenaient toutes le même poids d'oxygène, et de là cette loi générale.

Il y a dans les oxysels un rapport constant entre l'acide d'un sel et l'oxygène des bases qui y sont combinées, de telle sorte que, pour 1 équivalent d'un acide quelconque, la base contiendra toujours 1 équivalent, c'est-à-dire 8 ou 100 d'oxygène, selon que l'on prendra pour point de départ des équivalents, l'hydrogène pour 1 ou l'oxygène pour 100. C'est la loi de Richter.

Berzélius enfin, complétant ce sujet dans les travaux immenses qu'il entreprit pour faire le tableau de tous les équivalents, démontra que, dans tous les oxysels neutres, il y a un rapport simple et constant entre l'oxygène des bases et celui d'un acide donné. Ce résultat était d'ailleurs une conséquence forcée de la loi de Richter, citée précédemment.

La composition de chaque acide étant constante, la quantité d'oxygène que chacun renferme est invariable, et, le rapport des deux éléments qui le constituent étant trouvé, la loi de Berzélius en découle naturellement.

Il suit de là que l'équivalent d'un acide contenant 2 équivalents d'oxygène, et étant saturé par une quantité de base contenant 1 équivalent d'oxygène, le rapport qui existera entre les nombres d'équivalents de l'oxygène de la base et celui de l'acide sera de 1 à 2, comme dans les carbonates, les sulfites; de même, si l'équivalent de l'acide contient 3 équivalents d'oxygène, ce rapport deviendra de 1 à 3 : c'est celui que présentent les sulfates, séléniates, nitrites, chromates, etc.

Si l'équivalent d'acide en contient 5 d'oxygène, le rapport est nécessairement de 1 à 5, comme dans les nitrates, chlorates, etc.

Dans les sels formés par les acides renfermant 7 équivalents d'oxygène, ce rapport devient de 1 à 7, comme dans les perchlorates, les periodates, etc.

On voit, d'après l'ensemble de ces lois, que, si pour 1 équivalent d'un protoxyde il faut 1 équivalent d'acide pour avoir le rapport normal entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, il n'en est plus de même pour un oxyde d'un autre ordre. Ainsi, dans les sulfates neutres, on a vu que le rapport était de 1 à 3 : avec un protoxyde, on aura donc la composition suivante, RO, SO^3; mais, si la base du sel est un oxyde R^2O^3, pour conserver ce rapport il faudra 3 fois SO^3, et l'on aura nécessairement la formule $R^2O^3, 3\,SO^3$.

Digitized by Google

Il se présente cependant pour quelques acides des cas particuliers qui rendent plus difficile la définition de sel neutre. On a vu que l'acide phosphorique pouvait former trois combinaisons différentes avec l'eau, lesquelles étaient dans la progression 1, 2, 3, et que ces quantités d'eau pouvaient être remplacées par les mêmes proportions de base pour former des sels neutres. Or, l'acide phosphorique ayant pour formule PO^5, le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide sera de 1 à 5 pour l'acide PO^5, HO, 1 à 5×2 pour l'acide PO^5, 2 HO et 1 à 5×3 pour celui qui est représenté par PO^5, 3HO.

La loi, quoique générale, peut donc présenter pour quelques acides une modification, mais qui ne s'opère que par des multiples du rapport normal.

Les sels d'un même genre se combinent souvent ensemble, et produisent ainsi des composés auxquels on a donné le nom de *sels doubles*. Dans ces combinaisons, qui suivent toujours la loi générale, l'un des sels est l'élément électro-positif, et l'autre, l'élément électro-négatif, c'est-à-dire que l'un fonctionne comme base, et l'autre comme acide. Quelques sels ont une grande tendance à produire des sels doubles qui constituent en quelque sorte des familles, dans lesquels un des composants peut souvent être remplacé par un autre du même ordre. Quelques exemples suffiront pour faire comprendre toutes les formations semblables.

On nomme *alun*, dans le commerce, un sel double qui est composé de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine ; ce sel double est susceptible de produire de beaux cristaux cubiques ou octéadriques, qui contiennent 24 équivalents d'eau, et dont la formule est :

$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO. \text{ Alun de potasse.}$$

Dans ce composé, on peut remplacer la potasse ou oxyde de potassium KO par de la soude NaO, par de l'ammoniaque hydratée NH^3,HO, ou NH^4O oxyde d'ammonium, sans rien changer d'ailleurs à la constitution du sel, et l'on a :

$$NaO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO, \text{ alun de soude,}$$

ou $$NH^4O, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO, \text{ alun ammoniacal,}$$

qui cristallisent exactement de la même manière.

On peut substituer ainsi une autre base à l'alumine, pourvu que, comme elle, sa formule soit de l'ordre R^2O^3, dans chacun de ces aluns potassique, sodique ou ammoniacal. On pourra donc

Digitized by Google

y remplacer l'alumine par les sesquioxydes de chrome Cr^2O^3, de fer F^2O^3, etc.

Alors, au lieu de $KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$,

on aura $KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$, alun de chrome.
ou $KO, SO^3 + F^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$, alun de fer,

qui auront toujours la même forme cristalline.

Les sels de genres différents peuvent même aussi se combiner ensemble pour produire des sels doubles d'un autre ordre; presque toujours, dans ce cas, la base est commune aux deux acides : ainsi, par exemple, le sulfate de baryte, BaO, SO^3, se combine avec le nitrate de la même base, BaO, NO^5, pour produire le nitrosulfate de baryte.

Les sels haloïdes, les chlorosels, sulfosels, etc., se combinent de même entre eux; les exemples de ces combinaisons se présenteront souvent dans le cours de cet ouvrage.

Les sels sont presque tous solides; un très-petit nombre de perchlorures sont liquides. La couleur des sels dépend tantôt de la base, tantôt de l'acide. Les acides incolores donnent des sels neutres non colorés avec les métaux des deux premières sections, excepté le manganèse, et avec le zinc, l'étain, le cadmium, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le mercure, l'argent; ceux des autres métaux sont colorés diversement, et les sels d'un même métal, à divers degrés d'oxydation, chloruration, etc., sont souvent de couleurs différentes; ainsi les sels de protoxyde de fer sont verdâtres; ceux de sesquioxyde sont jaune d'ocre ou jaune-rougeâtre.

Lorsque les sels d'un même métal au même degré sont ou acides ou basiques, ils ont souvent une couleur différente de celle du sel neutre; ainsi les sels neutres de cuivre sont bleus, les mêmes sels avec excès d'acide sont verts. Les sels de mercure sont incolores quand ils sont neutres, et jaunes lorsqu'ils sont basiques.

Enfin la couleur varie selon que le sel est hydraté ou anhydre : le sulfate de cuivre hydraté est bleu; lorsqu'il est sec, il est blanc.

Lorsque l'acide est coloré, les sels prennent des nuances qui dépendent de celle de l'acide.

La saveur des sels neutres qui sont solubles dépend presque toujours de la base, et, dans quelques cas, est un caractère spécifique utile. En général, la saveur des sels formés par les métaux proprement dits est âcre, styptique, très-désagréable : on la désigne souvent par le nom de *saveur métallique;* souvent ils provoquent la salivation. Ceux de nickel et de plomb seuls ont une saveur d'abord

Digitized by Google

sucrée, puis elle devient aussi âcre et styptique, comme dans ceux de cérium. Ceux d'alumine sont astringents, ceux de zircone et de thorine styptiques, ceux de glucine et d'yttria sucrés, ceux de magnésie franchement amers, ceux de chaux piquants et amers, ceux de baryte et de strontiane piquants, ceux de soude salés, ceux de potasse salés et amers.

Beaucoup de sels sont solubles dans l'eau, et peuvent cristalliser, soit anhydres, c'est-à-dire sans eau de constitution ni de cristallisation, soit en retenant de l'eau, qui peut y exister sous deux états très-distincts. Quelquefois une certaine quantité de cette eau est partie essentielle des sels, ils se décomposent si l'on veut l'éliminer, c'est de l'eau de constitution. Dans la plupart des cas, cette eau peut être chassée sans que la nature du sel change : c'est alors de l'eau de cristallisation.

Dans ces deux cas, l'eau est toujours combinée d'après la loi des proportions définies. Les sels cristallisés et anhydres contiennent aussi de l'eau, mais qui n'est pas combinée, ni par conséquent en proportion définie : c'est de l'eau d'interposition, qui est toujours peu abondante ; elle a été retenue mécaniquement entre les lames cristallines qui se sont successivement superposées pendant la cristallisation au sein de la dissolution. Il est facile de reconnaître l'eau d'interposition de celle qui est combinée : lorsqu'on chauffe brusquement des cristaux qui contiennent de l'eau sous ces deux états, les premiers décrépitent, c'est-à-dire qu'ils éclatent par l'expansion subite de la vapeur d'eau, et les fragments de cristaux conservent leur transparence. Les seconds, au contraire, blanchissent, se mettent en poudre opaque, sans qu'il y ait d'éclat. Si l'eau de cristallisation est très-abondante, elle suffit pour opérer la fusion du sel : c'est ce que l'on nomme la *fusion aqueuse;* puis le sel se dessèche comme d'ordinaire, en perdant sa transparence. Ces mêmes sels, qui contiennent beaucoup d'eau, peuvent même la perdre plus ou moins complétement à l'air sec, en tombant en farine ; on dit alors qu'ils *s'effleurissent*.

La présence de l'eau de cristallisation n'empêche pas celle de l'eau d'interposition, qui s'y trouve toujours en quantité plus ou moins considérable; mais, la première impression de la chaleur tendant à fondre le sel, la décrépitation ne peut plus avoir lieu d'une manière sensible.

Un même sel, en cristallisant, contient toujours la même quantité d'eau de cristallisation, dans les mêmes conditions de température; mais, à des températures différentes, les quantités de cette eau

Digitized by Google

varient, sans pour cela cesser de suivre la loi des proportions multiples.

Le borax, cristallisé en prisme ou ordinaire, contient 10 équivalents d'eau, et sa formule est $NaO, 2\,BO^3 + 10\,HO$; il ne prend cette quantité d'eau qu'entre les températures de + 30° à + 50°. Si la cristallisation s'opère entre + 50° à + 75°, il prend la forme octaédrique, ne contient que 5 équivalents d'eau, et a pour formule $NaO, 2\,BO^3 + 5\,HO$. Le sulfate de manganèse offre un exemple plus complet de cette influence de la température à laquelle les cristallisations s'opèrent, sur le degré d'hydratation des cristaux. En effet, lorsqu'il cristallise à une température inférieure à + 6°, sa formule est $MnO, SO^3 + 7\,HO$;

entre	+ 6° et + 20°	—	$MnO, SO^3 + 6\,HO$;
entre	+ 20° et + 30°	—	$MnO, SO^3 + 4\,HO$;
à	+ 120°	—	$MnO, SO^3 + HO$.

Ces proportions d'eau se déterminent par la dessiccation, au moyen de la chaleur, dans une étuve à huile, en y plaçant le sel posé dans une capsule tarée, ou dans un tube où l'on fait passer un courant d'air sec : ce tube est placé dans un bain d'huile dont on règle la température, comme celle de l'étuve, au moyen d'un thermomètre, ou enfin dans le vide sec.

Les sels desséchés ou naturellement anhydre fondent quelquefois par l'action d'une température élevée, lorsqu'elle ne les volatilise ni ne les décompose; cette fusion est nommée *fusion ignée*. Quelques sels, en assez grand nombre même, sont décomposés par la chaleur ; c'est seulement aux généralités sur chaque genre que cette action peut être décrite.

Action de l'électricité.

L'électricité dynamique décompose tous les sels, sans exception; l'action de la pile varie seulement le mode de décomposition selon l'intensité du courant et même le degré de concentration de la dissolution saline sur laquelle on opère, ce qui sera l'objet d'une description détaillée quand nous traiterons de la galvanoplastie, de la dorure, etc. Lorsque le courant est faible, le sel se décompose seul, l'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif. Si l'on a coloré la dissolution avec de la teinture de chou rouge ou du sirop de violette, la couleur passe au rouge du côté de l'acide A, au vert de l'autre

Digitized by Google

côté B : l'expérience se fait dans un tube en U (*fig.* 118) ; la portion de dissolution qui est en C, n'étant pas décomposée, conserve la nuance de la teinture non affectée. Lorsqu'on enlève les conducteurs et que l'on agite, l'acide et la base qui s'étaient séparés se combinent de nouveau, et la couleur reprend sa teinte primitive.

Fig. 118.

Si on remplace le courant électrique faible par un courant plus énergique, la décomposition est plus complète : non-seulement l'acide sera séparé de sa base, mais encore ces deux corps eux-mêmes seront décomposés. Si l'on agit, par exemple, sur du nitrate de plomb, au pôle positif il se dégagera de l'oxygène provenant de l'acide et de la base ; au pôle négatif le nitrogène de l'acide se dégagera, et le plomb métallique réduit s'attachera au fil sous forme de lames cristallines brillantes, le nitrogène ne se combinant pas avec le métal. Si, au contraire, le corps électro-positif de l'acide est susceptible de se combiner avec le métal, la combinaison peut s'opérer. Ainsi, du sulfate de fer étant placé dans ces circonstances, tout l'oxygène se dégagera au pôle positif, et le soufre de l'acide sulfurique ainsi que le fer de l'oxyde, se portant en même temps au pôle négatif, pourront se combiner et produire ainsi un sulfure. M. Becquerel, par des actions électriques de cet ordre et habilement calculées, est parvenu à reproduire les cristaux des combinaisons minérales que l'on trouve dans la nature ; pour arriver à ces résultats, il emploie des courants aussi faibles cependant qu'il soit possible, et les laisse agir très-longtemps.

Action de la chaleur.

L'action de la chaleur sur les sels dépend de la nature de l'acide et de celle de la base. Si l'un de ces deux corps est décomposable par la chaleur, le sel sera probablement décomposé ; si l'un des deux est volatil, il en sera encore de même. Mais les résultats seront différents dans le premier cas : si, par exemple, on chauffe fortement un nitrate, un chlorate, etc., dont les acides sont décomposables par la chaleur, l'acide sera décomposé, et il restera avec le nitrate l'oxyde métallique seulement, parce que l'oxygène, en se séparant, abandonne le nitrogène, qui n'a pas d'affinité sensible pour le métal.

Digitized by Google

Avec le chlorate, l'oxygène de l'acide se dégageant laisse le chlore, qui, par son affinité pour le métal, décompose l'oxyde qui n'est plus maintenu par la présence de l'acide, et il reste en chlorure.

Si cependant l'acide est énergique, et la base aussi, comme les alcalis ou terres alcalines, l'affinité puissante qui réunit les deux corps empêche la décomposition de l'acide : l'acide sulfurique est décomposé par la chaleur rouge, et les sulfates aussi par conséquent; mais cependant, si l'on chauffe des sulfates de potasse, de chaux, de magnésie même, le sel restera intact.

Si l'acide est volatil sans décomposition et peu énergique, la chaleur chassera l'acide et laissera l'oxyde, quand ce n'est pas une base assez puissante pour donner de la fixité à l'acide et le retenir; ainsi un carbonate dont l'acide est gazeux et des plus faibles sera toujours décomposé, à moins que la base ne soit un alcali, comme la potasse, la soude, la lithine.

Si la base est volatile, et l'acide fixe et indécomposable par la chaleur, la base sera éliminée; et l'acide restera seul. L'acide phosphorique, par exemple, est dans ce cas : l'ammoniaque est une base volatile; si l'on chauffe au rouge du phosphate d'ammoniaque, il restera de l'acide phosphorique.

Si la base est décomposable par la chaleur, comme les oxydes des métaux de la sixième section, l'oxyde sera réduit. En chauffant du carbonate d'argent, l'acide carbonique se dégage en même temps que l'oxygène de l'oxyde, et l'argent reste libre; si c'est du nitrate, l'acide se dégage aussi, mais en se décomposant en même temps que l'oxyde se réduit.

Quelques sels sont volatils sans décomposition; en général, ce sont ceux dont les composants, pris isolément, sont ou gazeux ou volatils. Le carbonate d'ammoniaque est composé de deux gaz; le sel est volatil. Les chlorures de mercure sont composés d'un gaz et d'un métal volatil; ils sont volatils aussi. Quelquefois l'un des composants seul étant volatil, le produit peut se volatiliser aussi; par exemple, les chlorures d'étain, d'antimoine, etc. On remarque à ce sujet une différence notable entre les chlorures des métalloïdes et ceux des métaux : ceux des métalloïdes sont d'autant plus volatils qu'ils contiennent moins de chlore; c'est le contraire, en général, pour ceux des métaux.

La chaleur peut fondre un grand nombre de sels de la fusion ignée, sans les décomposer, les uns à une température peu élevée, d'autres à la chaleur rouge; quelques-uns sont vitrifiables.

Digitized by Google

Action de l'eau.

Beaucoup de sels sont solubles dans l'eau, d'autres sont absolument insolubles pour nous. Ceux qui sont solubles ne le sont pas au même degré; en général, ils sont plus solubles à chaud qu'à froid; l'un d'eux, le sel marin ou chlorure de sodium, est, par exception, sensiblement aussi soluble à froid qu'à chaud; un petit nombre d'entre eux, étant solubles à chaud, ne le sont pas sensiblement à froid, et enfin d'autres, solubles à froid, ne le sont pas à chaud.

Les différences de solubilité des sels sont importantes à connaître, car la séparation que l'on est souvent dans le cas d'opérer dans les arts de leurs divers mélanges est fondée souvent sur ces différences, et quelques-uns sont purifiés en grand par l'application de leurs diverses solubilités à des températures diverses.

Gay-Lussac a fait le tableau suivant des solubilités d'un certain nombre de sels, représentées par des courbes qui indiquent les solubilités de chacun d'eux aux divers degrés de chaleur. (Voir le tableau à la fin du volume.)

Ce tableau ne peut suffire, car il n'a pas pu tracer les courbes de tous les sels : aussi trouvera-t-on la table particulière de chacun d'eux et leur description.

Les sels, en se dissolvant dans l'eau, peuvent quelquefois s'y combiner en même temps; dans ce cas, comme dans toutes les combinaisons chimiques, il y a production de chaleur. Lorsqu'il n'y a pas combinaison, mais simple dissolution, il y a, au contraire, production de froid : ce dernier effet est le résultat du changement d'état du sel qui de solide devient liquide; ce qu'il ne peut faire sans absorber de la chaleur, et nécessairement produire du froid, puisqu'il faut qu'il prenne cette chaleur aux corps avec lesquels il se trouve en contact.

Lorsque le sel se combine en se dissolvant, on a vu qu'il produisait de la chaleur : cette chaleur est sensible lorsqu'elle est supérieure à l'abaissement de température résultant de la liquéfaction; mais, si elle est inférieure, il y a, au contraire, production de froid d'autant plus sensible que la différence est plus grande.

Un même sel peut produire ou du froid ou de la chaleur, selon l'état où il se trouve quand on le dissout. Ainsi le chlorure de calcium est un des sels qui se combinent avec l'eau en s'y dissolvant : si on le dissout quand il est anhydre, il y a production de chaleur par suite de la combinaison qui s'effectue; mais, si le sel est cristallisé,

Digitized by Google

état dans lequel il est déjà combiné avec l'eau, il y a, au contraire, production de froid, parce qu'alors il y a simplement dissolution.

Cette propriété est souvent employée pour produire des froids artificiels, soit en dissolvant les sels seulement dans l'eau, soit en remplaçant l'eau par de la neige ou de la glace pilée, soit enfin par des mélanges de certains sels et d'acides, ou même d'acides hydratés et de neige. Ces divers mélanges frigorifiques donnent des abaissements de température qui diffèrent beaucoup, et que l'on choisit et combine même pour arriver à des froids quelquefois très-considérables.

TABLEAU DES ABAISSEMENTS DE TEMPÉRATURE

PRODUITS PAR DES MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.

MÉLANGES.	TEMPÉRATURE du MÉLANGE.	Degré obtenu.	Différence.
Nitrate d'ammoniaque..... 1 Eau..... 1	+ 10°	— 15°,55	25°,55
Nitrate d'ammoniaque..... 1 Carbonate de soude..... 1 Eau..... 1	+ 10°	— 13°,88	23°,88
Chlorhydrate d'ammoniaque.. 5 Nitrate de potasse..... 5 Eau..... 16	+ 10°	— 12°,22	22°,22
Chlorhydrate d'ammoniaque.. 5 Nitrate de potasse..... 5 Sulfate de soude..... 8 Eau..... 16	+ 10°	— 15°,55	25°,55
MÉLANGES DE SELS ET DE NEIGE OU DE GLACE PILÉE.			
Chlorure de sodium..... 1 Neige..... 1	0°	— 17°,77	17°,77
Chlorure de calcium cristallisé. 3 Neige..... 2	0°	— 27°,77	27°,77
Chlorure de calcium cristallisé. 2 Neige..... 1	Refroidi par un mélange précédent à — 27°,77	— 54°,44	36°,66

Digitized by Google

MÉLANGES.	TEMPÉRATURE du MÉLANGE.	Degré obtenu.	Différence.
MÉLANGE DE SELS ET DE NEIGE OU DE GLACE PILÉE.			
Chlorure de sodium..... 5 Nitrate d'ammoniaque..... 5 Neige..... 12	Refroidi par le second mélange à — 27°,77	— 31,66	3°,89
Chlorure de calcium cristallisé. 3 Neige..... 1	— 40°	— 58°,33	18°,33
MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES.			
Phosphate de soude..... 9 Acide nitrique étendu d'eau.. 4	+ 10°	— 11°,11	21°,11
Phosphate de soude..... 9 Nitrate d'ammoniaque..... 6 Acide nitrique étendu d'eau.. 4	+ 10°	— 6°,11	16°,11
Sulfate de soude..... 3 Acide nitrique étendu d'eau.. 2	+ 10°	— 16°,11	26°1
Sulfate de soude..... 8 Acide chlorhydrique..... 5	+ 10°	— 17°,77	27°,77
Sulfate de soude..... 6 Nitrate d'ammoniaque..... 5 Acide nitrique étendu d'eau.. 4	+ 10°	—10°	20°
Sulfate de soude..... 6 Chlorhydrate d'ammoniaque.. 4 Nitrate de potasse..... 2 Acide nitrique étendu d'eau.. 4	+ 10°	— 12°,22	22°,22
MÉLANGES D'ACIDES ET DE NEIGE.			
Acide sulfurique étendu d'eau. 1 Neige..... 1	— 6°,66	— 51°	44°,34
Acide nitrique étendu d'eau.. Neige.....	— 17°,77	— 45°,33	27°,56
Acide sulfurique étendu d'eau. 6 Acide nitrique. id..... 1 Neige..... 2	— 23°,33	— 48°,88	25°,55
Acide sulfurique étendu d'eau. 10 Neige..... 8	— 55°,55	— 68°,33	12°,78

Digitized by Google

Quelques-uns de ces mélanges sont employés industriellement pour obtenir de la glace dans certains cas de maladies où son application est nécessaire ; pour préparer les glaces ; pour refroidir les boissons, lorsque l'on manque de glace dans le premier cas, et seulement comme moyen d'avoir des froids nécessaires pour obtenir les autres résultats.

On a construit, pour faire la glace artificielle, plusieurs modèles d'appareils dont l'un a reçu le nom de *glacière de famille*. Pour y produire le refroidissement, on se sert souvent du mélange de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique, qui produit une différence de plus de 27°; mais il présente quelques inconvénients : le maniement de l'acide chlorhydrique brûle les vêtements sur lesquels il tombe, et altère profondément la pierre et le marbre ; il répand en outre des vapeurs abondantes qui oxydent promptement les objets de fer ou d'acier ; de plus, le résultat, une fois obtenu, la matière doit être jetée, n'étant plus bonne à rien dans un ménage.

On se sert aussi, dans ces appareils, de nitrate d'ammoniaque contenant une petite proportion de chlorhydrate de la même base, et d'eau en partie égale. Ce mélange donne une différence de température de 25° $\frac{1}{2}$, 2 degrés de moins que l'autre mélange ; mais il ne présente aucun danger, et le résidu peut être évaporé pour faire cristalliser de nouveau le sel, qui peut servir ainsi indéfiniment : il y en a toujours une certaine quantité qui est perdue, mais elle est peu importante.

Certains sels, quoique très-solubles dans l'eau, ont peu d'affinité pour elle, et ne se combinent avec elle qu'avec peu d'énergie ; d'autres, au contraire, qui ont pour elle une grande affinité, la retiennent facilement : il résulte de là que les dissolutions salines auront des températures d'ébullition d'autant plus élevées que l'affinité sera plus grande.

On ne peut comparer ces différences de température d'ébullition d'une manière utile et certaine que pour les dissolutions qui sont saturées bouillantes, et qui contiendront nécessairement des quantités relatives très-différentes de ces sels en dissolution.

La connaissance des températures d'ébullition est assez importante ; car elle permet de préparer ainsi des bains-maries de chaleur constante et d'un degré déterminé, et de choisir la dissolution selon ce que l'on veut ou doit faire pour chauffer un corps, soit pour mesurer à quelle température il fond, se volatilise ou se décompose, soit pour le dessécher successivement à des températures crois-

Digitized by Google

santes, et connaître ainsi les quantités d'eau qu'il peut perdre dans ces diverses circonstances ; on détermine de cette manière la composition des divers hydrates qu'un composé, comme l'amidon, par exemple, peut former. Le tableau suivant des degrés d'ébullition de quelques dissolutions salines, qui a été construit avec soin, permet de choisir celles que l'on doit employer.

NOMS DES SELS.	QUANTITÉS des sels, dissoutes dans 100 d'eau.	TEMPÉRATURES de l'ébullition.
Chlorate de potasse.....	61,5	204°,2
Chlorure de barium.....	60,1	104 ,4
Carbonate de soude.....	48,5	104 ,6
Chlorure de potassium.....	49,4	108 ,3
Chlorure de sodium.....	41,2	108 ,4
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	88,9	114 ,2
Nitrate de potasse.....	335,1	115 ,9
Chlorure de strontium.....	117,5	117 ,8
Nitrate de soude.....	224,8	121 ,0
Carbonate de potasse.....	205,0	135 ,0
Nitrate de chaux.....	362,0	151 ,0
Chlorure de calcium.....	325,0	179 ,5

On voit par ce tableau que l'élévation de température n'est pas proportionnelle à la quantité de sel dissoute, puisque le nitrate de potasse, dont on peut dissoudre près de quatre fois autant que de chlorhydrate d'ammoniaque, donne une température qui n'est plus élevée que de 1 ½ degré, tandis que le chlorure de calcium, qui n'est qu'un peu moins soluble, donne une différence de plus de 63 degrés : ces différences dépendent donc exclusivement du plus ou moins d'affinité de ces sels pour l'eau.

Un grand nombre de sels solubles sont susceptibles de cristalliser : quelques-uns prennent seulement une apparence cristalline sans formes déterminables ; d'autres ne cristallisent jamais, et par la concentration se prennent en masse gommeuse. En traitant de la cristallisation dans les généralités, on a dit que les dissolutions, quoique dans les meilleures conditions pour produire des cristaux, n'en donnaient pas toujours dans quelques cas. Gay-Lussac fit une expérience dans laquelle cette inertie de cristallisation est très-remar-

Digitized by Google

quable; car l'agitation ne la détruit pas. Ce phénomène est sensible surtout avec le sulfate de soude, sel dont la solubilité offre une anomalie singulière : elle présente son maximum à + 33°, qu'elle atteint rapidement, pour diminuer progressivement, mais avec lenteur, lorsqu'on chauffe pour arriver à l'ébullition.

Si l'on fait couler à la surface de la dissolution saturée bouillante une couche peu épaise d'huile ou d'essence de térébenthine, au moment où l'ébullition cesse le liquide ne cristallise pas, même lorsqu'il est complétement refroidi; mais, si l'on fait pénétrer un peu une baguette de verre, de manière à traverser la couche d'huile, la cristallisation s'opère rapidement en partant du haut, jusqu'au bas du vase : la masse est entièrement solidifiée. L'expérience réussit mieux en introduisant la dissolution saturée dans un large tube, fermé par un bout (*fig.* 119), et effilé aux trois quarts de sa longueur en A, pour que la partie supérieure fasse office d'entonnoir B, C : on le remplit comme les thermomètres, en chauffant la partie inférieure pour dilater l'air qui s'échappe à travers le liquide placé dans la partie B, C; on laisse ensuite refroidir. La pression atmosphérique force le liquide à pénétrer dans le tube; on remplit de nouveau l'entonnoir, pour chauffer encore, puis refroidir, jusqu'à ce que le tube soit entièrement rempli. On fait alors écouler le liquide contenu dans l'entonnoir : on fait bouillir celui du tube pour expulser l'air qui pourrait s'y trouver, et, pendant l'ébullition, on ferme à la lampe la partie effilée en A. Quand le tube est refroidi, on peut l'agiter sans que la cristallisation se fasse, et le tube peut être conservé ainsi presque indéfiniment. Si l'on brise la pointe effilée, la cristallisation commence par le haut, comme dans l'autre cas; et le tout se prend en masse. On sent facilement qu'alors il y a élévation de température; ce qui provient du changement d'état du corps passant de l'état liquide à l'état solide.

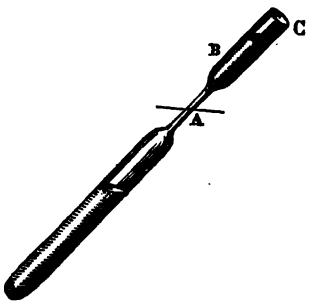


Fig. 119.

On avait pensé, d'après ces deux expériences, que c'était l'absence de l'air qui empêchait la cristallisation, puisqu'elle s'opérait dès que, dans la première, on y faisait pénétrer une baguette de verre après laquelle adhérait nécessairement un peu d'air, et dans la seconde, dès que la pointe effilée, étant brisée, permettait à l'air d'y pénétrer.

Digitized by Google

Mais depuis quelques années cette expérience modifiée a montré que, même en présence de l'air, la cristallisation ne s'opérait pas ; car la dissolution est placée dans des matras à fond plat qu'on laisse ouverts, et cependant sans qu'il y ait cristallisation : si l'on touche le liquide avec une baguette de verre, au contraire, elle commence immédiatement : cependant cette même baguette, chauffée dans le dard de la lampe, puis refroidie lentement et plongée dans un autre matras contenant la même dissolution, ne la fait pas cristalliser. Il y a donc là une force d'inertie particulière qui empêche les molécules du sel de se solidifier, et que l'on n'a pu expliquer encore d'une manière satisfaisante.

Action de l'air.

L'air et l'oxygène agissent sur quelques sels. L'oxygène se combine, tantôt avec l'acide, tantôt avec la base, pour les changer en acides ou en bases plus oxygénése. Ainsi les sulfites, surtout en dissolution, absorbent facilement l'oxygène. Dans ce cas, c'est l'acide qui s'empare de l'oxygène pour passer à l'état d'acide sulfurique. Les sels de protoxyde de fer dissous absorbent de même l'oxygène ; mais alors c'est la base qui s'en empare ; le protoxyde devient sesquioxyde.

Action des métalloïdes.

L'hydrogène est en général sans action à froid, à moins qu'il ne soit à l'état naissant : à chaud, son action varie selon le genre et l'espèce du sel, et l'on ne peut en parler que lorsqu'on traitera de chacun d'eux en particulier.

Le chlore, le brome et l'iode agissent de même que l'oxygène, mais indirectement : ces corps agissent : 1° sur les acides en *eux*, en les changeant en acides en *ique* par la décomposition de l'eau dont l'hydrogène forme des acides chlorhydrique, etc., et l'oxygène l'acide en *ique*. La réaction s'opère sur l'équivalent de sulfite, par exemple, et 1 de chlore :

$$KO, SO^2HO + Cl = KO, SO^3 + HCl.$$

2° Sur les bases, en les suroxydant indirectement aussi, en ce que ces corps se combinent avec une portion du métal dont le reste retient la totalité de l'oxygène. Ainsi, lorsqu'on traite une dissolution de sulfate de protoxyde de fer par le chlore, la réaction se complète par 3 équivalents de chlore sur 6 de ce sel ; on obtient 2 équivalents de sulfate de sesquioxyde et 1 de sesquichlorure :

$$6\,(FeO,SO^3), + 3\,Cl = 2\,(Fe^2O^3, 3\,SO^3) + Fe^2Cl^3.$$

Digitized by Google

Le soufre, le carbone, le phosphore, agissent de différentes manières, selon le genre et l'espèce du sel, et ces actions spéciales doivent être examinées à l'article de chacun d'eux en particulier.

Action des métaux.

Les métaux de la première section décomposeraient certainement les bases formées par ceux des cinq dernières, et par ceux de la première qui sont alcalins et terreux. Mais, comme ils décomposent l'eau, on ne peut les faire agir sur les dissolutions, parce qu'alors ce ne serait pas le métal qui agirait, mais bien l'oxyde résultant de cette décomposition. Lorsqu'on opère sur des sels anhydres, l'action décomposante s'exerce souvent en même temps sur l'acide et la base, si ce n'est pas un sel haloïde; mais, sur les derniers, le métal employé comme réactif, potassium ou sodium, s'empare du corps halogène, et met ainsi en liberté le métal qui était combiné avec lui. La préparation de l'aluminium, du glucinium, etc., est fondée sur ce genre de réaction.

On ne peut parler de l'action des métaux de la seconde section, qui ne sont, pour ainsi dire, pas connus, et dont quelques-uns devront probablement être déplacés. En général, les métaux d'une section quelconque devront réduire à l'état métallique les bases formées par les métaux des sections suivantes; ils s'empareront de l'oxygène de la base, puis de l'acide, en produisant un sel de même ordre et sans aucun dégagement de gaz.

Lorsqu'on plonge une lame de fer ou de zinc, qui sont de la troisième, une d'étain, qui est de la quatrième, ou dans la dissolution d'un sel de cuivre, qui est de la cinquième section, le cuivre sera réduit à l'état métallique, et l'on aura, à la place du sel de cuivre, un oxysel ou un chlorure par exemple, correspondant.

Quelquefois même un métal peut réduire le sel d'un autre de la même section que lui; ainsi le plomb réduit à l'état métallique le cuivre, au moins dans quelques-uns de ses sels. Cela tient à ce que le plomb est plus près de la quatrième, et le cuivre de la sixième section. Par la même raison, le mercure, qui dans la sixième est le plus près de la section précédente, pourra réduire les oxydes des autres métaux de la section, dans leurs combinaisons salines.

Il est évident, d'après cela, qu'un métal quelconque des cinq premières sections pourra réduire les sels formés par tous les métaux de la sixième.

Cette règle, bien que générale, n'est cependant pas absolue. On a vu que les sels de cuivre étaient réduits par une lame de fer; mais si,

Digitized by Google

au lieu d'agir sur un sel simple de cuivre, on agit sur un sel double de cuivre et d'ammoniaque, ou sur une dissolution d'amidure de cuivre, le fer sera absolument sans action, et le zinc de même, à plus forte raison l'étain.

Dans ces sortes de réactions, le métal que l'on réduit forme un élément de pile par son contact avec le métal précipitant; pour que l'action commencée continue, il est nécessaire que le métal précipitant joue le rôle d'élément positif par rapport à l'autre : sans cela, non-seulement l'action s'arrêterait, mais encore elle prendrait une marche opposée : le métal qui aurait commencé à se précipiter s'oxyderait de nouveau pour se redissoudre. Il faut, de plus, que le métal précipitant puisse former un sel soluble avec l'acide du sel sur lequel on le fait agir.

Dans ces sortes de réactions, les métaux qui se déposent sont tantôt en poudre, tantôt en petits cristaux, rarement en couche sur le métal réagissant, auquel elle adhère fortement : dans ce dernier cas, l'action cesse dès que la couche métallique le recouvre entièrement, puisqu'il n'y a plus contact avec la dissolution saline; dans les deux premiers cas, au contraire, le contact ayant toujours lieu, la réaction continue jusqu'à ce que la décomposition soit achevée.

On n'obtient le dépôt en couche continue et adhérente que si l'on agit sur des dissolutions très-étendues. Dans les arts on se sert de ce mode de réaction pour dorer ou argenter, le cuivre, le laiton, etc.; ces opérations seront détaillées à l'article consacré à cette branche d'industrie.

Dans les cours, on montre ce genre de réactions par plusieurs expériences : les plus remarquables sont celles qui donnent ce que l'on nomme *l'arbre de Saturne* et *l'arbre de Diane*.

Pour obtenir l'arbre de Saturne, on prépare une dissolution d'acétate de plomb dans l'eau distillée, dans les proportions de 1 de ce sel pour 40 d'eau; au flacon dans lequel on a filtré cette dissolution on adapte un bouchon traversé par un fil de laiton soutenant un morceau de zinc d'où pendent, dans la dissolution, plusieurs fils de laiton; ce qui constitue en réalité une pile : le plomb pur se dépose d'abord sur le zinc, puis sur les fils, en longues lames cristallisées brillantes.

L'arbre de Diane s'obtient en traitant une dissolution de nitrate d'argent par le mercure : l'argent se sépare; mais, dans ce cas, il forme un amalgame qui cristallise en belles aiguilles : au lieu d'employer le mercure seul, il vaut mieux se servir d'un amalgame d'argent.

Digitized by Google

Action des acides sur les sels.

Les acides exercent sur les sels des actions qui dépendent : 1° de la nature et des propriétés de celui qui est en combinaison; 2° de la nature de la base, qui peut faire avec l'acide réagissant une combinaison insoluble; 3° du plus ou moins de volatilité de l'acide réagissant par rapport à celui qui est combiné lorsqu'on fait intervenir sa chaleur.

Lorsqu'on traite un sel par le même acide que celui qui le constitue, il peut y avoir combinaison; c'est dans le cas où cet acide est susceptible de former des sesqui, bi, etc., sels, avec la base en combinaison : ainsi, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à du sulfate neutre de potasse, il se forme du bisulfate de potasse :

$$KO, SO^3 + SO^3\,HO = KO, HO, 2\,SO^3.$$

Quelquefois il ne fait que dissoudre le sel, si celui-ci est insoluble dans l'eau; par exemple, quand on traite le sulfate de baryte par l'acide sulfurique monohydraté, il y a dissolution, mais non pas combinaison très-probablement, car, si l'on ajoute de l'eau, le sulfate neutre se sépare immédiatement.

Dans d'autres cas, un sel peut se dissoudre aussi bien dans son même acide étendu d'eau que dans l'eau, mais sans cependant se combiner avec lui; les nitrates sont dans ce cas. Si l'on évapore la dissolution acide, le sel cristallise neutre, l'acide ajouté reste dans l'eau-mère; il y a donc eu simplement dissolution, mais non pas combinaison.

Si l'acide que l'on fait agir n'est pas le même que celui du sel, il y aura décomposition toutes les fois que l'acide combiné ne sera pas soluble, par lui-même dans l'eau, ou, s'il y est très-peu soluble, comme les acides borique, silicique, molybdique, etc., et l'acide réagissant se combinera avec la base :

$$NaO, 2\,BO^3 + SO^3 = NaO, SO^3 + 2\,BO^3.$$

Si l'acide du sel est naturellement gazeux, le sel sera toujours décomposé par un acide liquide, et par un acide gazeux, si celui-ci est plus soluble dans l'eau; mais, lorsque l'acide que l'on fait réagir n'a pas une grande différence de solubilité, la réaction pourra n'être que partielle, si l'on n'en fait agir qu'en petite quantité : pour que la réaction soit complète, il faut en faire agir une très-grande proportion; c'est une action de masse : c'est de cette manière que le moins soluble des deux peut déplacer l'autre. L'eau dissout 3 fois son volume

Digitized by Google

d'acide sulfhydrique, et 1 fois seulement l'acide carbonique. Si l'on traite un carbonate dissous par un courant d'acide sufhydrique, on dégagera tout l'acide carbonique ; et si l'on traite ensuite la dissolution du sulfhydrate qui en résulte par un courant de gaz acide carbonique, celui-ci déplacera à son tour l'acide sulfhydrique, et l'on reproduira le carbonate :

$$KO, CO^2 + HS = KS, HO + CO^2;$$
$$KS, HO + CO^2 = KO, CO^2 + HS.$$

Dans l'un comme dans l'autre cas, il faut que l'acide réagissant soit en plus grande quantité que celui qu'il doit déplacer : c'est une action de masse, comme nous l'avons dit plus haut.

L'eau est un oxyde indifférent, et peut agir tantôt comme un acide, tantôt comme une base : si on la fait agir en vapeur sur un carbonate, elle pourra chasser l'acide carbonique pour produire un hydrate, et réciproquement un courant d'acide carbonique décomposera l'hydrate formé pour reproduire le carbonate ; il faut seulement que le corps réagissant soit en grand excès.

$$BaO, CO^2 + HO = BaO, HO + CO^2$$
$$\text{et } BaO, HO + CO^2 = BaO, CO^2 + HO.$$

Lorsque, au contraire, l'acide gazeux employé comme décomposant est beaucoup plus soluble, il déplacera toujours celui qui est en combinaison, et celui-ci ne pourra pas décomposer la combinaison nouvelle. L'eau dissout environ 500 fois son volume d'acide chlorhydrique ; il déplacerait donc facilement, et sans qu'il fût nécessaire de l'employer en excès, les carbonates, sulfhydrates, etc. :

$$KO, CO^2 + HCl = KCL, HO + CO^2.$$

Quelques acides forment des sels insolubles, soit avec toutes les bases, soit avec quelques-unes. Si donc l'acide que l'on fait réagir sur une dissolution saline peut former un sel insoluble avec la base de ce sel, il se combinera toujours et mettra l'autre acide en liberté, et le sel nouveau se déposera, pourvu que ce sel, insoluble dans l'eau, le soit aussi dans l'acide mis en liberté. Ainsi, par exemple, lorsqu'on traite une dissolution d'hyposulfate de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique, qui produit avec cette base un sel insoluble, on a du sulfate de baryte qui se dépose, tandis que l'acide hyposulfurique reste en dissolution :

$$BaO, S^2O^5 + SO^3HO = BaO, SO^3 + S^2O^5, HO.$$

Digitized by Google

Ce genre de réaction est souvent employé pour obtenir certains acides, comme les acides tartrique, citrique, etc.

Lorsque l'acide que l'on fait agir sur une dissolution saline est aussi fixe et aussi soluble que celui qui existe dans le sel, et qu'en même temps les sels que peuvent former ces deux acides avec la même base ont sensiblement la même solubilité, on n'aperçoit aucun signe de réaction; il est possible et même probable que, dans ce cas, les deux acides ayant la même puissance à froid, ils se partagent également la base; toutefois il est très-difficile de démontrer cette modification, si réellement elle a lieu. Mais souvent, selon la température plus ou moins basse, il y a des réactions inverses. Ainsi, du nitrate de potasse et de l'acide sulfurique pourront par la concentration donner du sulfate de potasse à + 20°; mais, à 0°, de l'acide nitrique et du sulfate de potasse donneront du nitrate de potasse.

L'action des acides sur les sels au moyen de la chaleur, avec ou sans l'intervention de l'eau, est fondée sur le même principe que celui du déplacement des acides gazeux les uns par les autres : c'est-à-dire qu'un acide en déplacera toujours un qui sera moins fixe que lui.

L'acide nitrique, qui bout moyennement à + 100°, sera nécessairement chassé par l'acide sulfurique, qui n'entre en ébullition qu'à + 325°. Ce dernier sera chassé à son tour par l'acide phosphorique, qui ne se volatilise qu'à une forte chaleur rouge : l'acide phosphorique sera déplacé par l'acide silicique, qui n'est susceptible de se volatiliser que très-difficilement par la chaleur excessive produite au moyen d'une pile très-énergique.

L'acide silicique, dans cette circonstance, est donc le plus puissant des acides, puisqu'il chasse tous les autres; et cependant, à froid, il est déplacé des dissolutions salines qu'il peut former par tous les acides, même l'acide carbonique, et se trouve alors le plus faible de tous. Il ne faut donc pas attribuer aux expressions, *acide fort*, *acide faible*, une valeur absolue, mais relative et pouvant diminuer selon les circonstances ou augmenter; on nomme cependant *acides forts*, ceux qui sont le plus énergiques à froid.

Action des bases sur les sels.

Les bases agissent sur les sels, par rapport à celles qui sont en combinaison, de la même manière que les acides par rapport aux acides, tant par l'intervention de l'eau que par celle de la chaleur.

Si l'on traite la dissolution d'un sel par la même base que celle

Digitized by Google

qu'il contient, il n'y aura pas de réaction s'il ne peut se produire un sel basique : quand on évapore la dissolution, le sel primitif cristallise, et la portion de base ajoutée se retrouve en entier dans l'eau-mère; mais, s'il peut se produire un sel basique, il se formera toujours d'après la loi des proportions multiples, quelque quantité que l'on ait pu en mettre en excès. 2° Lorsque la base du sel n'est pas soluble dans l'eau par elle-même, et que la base réagissante est soluble, il y a décomposition complète si les deux bases ne peuvent former un sel double : dans ce cas, la base insoluble est précipitée en entier; mais, si la base du sel peut produire un sel double avec la base réagissante, on ne sépare qu'une partie de la base, l'autre partie constitue un sel double. Ainsi, lorsqu'on traite la dissolution d'un sel de manganèse par une dissolution de potasse, il se forme un sel de potasse, et l'oxyde de manganèse est entièrement précipité :

$$MnO, SO^3 + KO = KO, SO^3 + MnO.$$

Mais, si l'on agit sur la dissolution d'un sel de magnésie avec une dissolution d'ammoniaque, on précipitera exactement la moitié de la magnésie; l'autre moitié formera un sel double avec l'ammoniaque :

$$2\,(MgO, SO^3) + NH^4O = MgO, NH^4O, 2SO^3 + MgO.$$

La base du sel sur lequel on agit peut être un oxyde indifférent : dans ce cas, on la précipitera en entier si l'on n'ajoute la base réagissante qu'en quantité exactement nécessaire pour neutraliser l'acide; mais, si l'on en ajoute une nouvelle quantité, le précipité se dissoudra en formant avec cette seconde portion du réactif un nouveau sel dans lequel il fera fonction d'acide : l'oxyde de zinc est dans ce cas; si l'on traite donc la dissolution d'un sel de ce métal par une dissolution de potasse en quantité convenable, on aura un sel de potasse en dissolution, et de l'oxyde de zinc qui se précipitera :

$$ZnO, SO^3 + KO = KO, SO^3 + ZnO.$$

Si l'on ajoute alors une nouvelle proportion de potasse, elle dissoudra l'oxyde de zinc, qui, fonctionnant comme un acide, produira du zincate de potasse :

$$KO, SO^3 + ZnO + KO = KO, SO^3 + KO, ZnO.$$

Une base insoluble peut aussi déplacer une autre base insoluble, mais jamais une base soluble. Cette réaction est due à ce que les bases insolubles ne sont pas toutes aussi puissantes les unes que

Digitized by Google

les autres. Pour ces corps, il y a un caractère qui permet de reconnaître si la base est énergique : c'est la neutralité, aussi apparente que réelle, des sels qu'elle forme; ainsi les oxydes de fer, de cuivre, etc., forment des sels réellement neutres, mais qui exercent cependant une action acide sur tous les réactifs colorés; l'oxyde d'argent peut, au contraire, produire des sels neutres qui ne rougissent pas le tournesol : c'est donc une base plus énergique que les oxydes de cuivre, etc. C'est pourquoi, si l'on traite la dissolution de nitrate de cuivre par de l'oxyde d'argent, on produira du nitrate d'argent et de l'oxyde de cuivre.

L'énergie de la base doit souvent intervenir aussi pour produire les réactions qui ont déjà été citées.

Quand la base réagissante peut former un sel insoluble, ou peu soluble avec l'acide du sel dissous, il y a toujours décomposition; le nouveau sel se précipite seul, si la base qui était primitivement en combinaison est soluble; ainsi, si l'on traite une dissolution de sulfate d'ammoniaque par de la baryte, il se dépose du sulfate de baryte, et l'ammoniaque reste en dissolution :

$$NH^4O, SO^3 + Aq, + BaO = BaO. SO^3 + NH^4O + Aq.$$

Mais il se précipite avec cette base si elle est insoluble. Quand on traite du sulfate d'alumine en dissolution par de la chaux, on obtient un précipité de sulfate de chaux et d'alumine qui est employé pour les papiers peints.

$$Al^2O^3, 3\ SO^3 + 3\,CaO = 3\,(CaO, SO^3) + Al^2O^3.$$

Lorsqu'on traite par une base un sel dont la base fixe est volatile, et que l'on fait intervenir la chaleur, la base volatile sera éliminée. La préparation de l'ammoniaque est fondée sur ce mode de réaction.

Action réciproque des sels.

Les sels réagissent les uns sur les autres de diverses manières, tant par l'intervention de l'eau que par celle de la chaleur, séparément ou ensemble; et souvent les résultats sont inverses dans ces deux circonstances.

Action par voie humide.

Si l'on fait un mélange des dissolutions de deux sels, il arrive souvent qu'il n'y a pas de réaction apparente : 1° dans le cas où

Digitized by Google

les sels sont composés de telle manière qu'en portant l'acide de l'un sur la base de l'autre, la solubilité ne soit pas changée dans la condition de température ordinaire. On peut supposer cependant dans ce cas, avec Gay-Lussac, que les deux sels en produisent quatre, chacune des bases prenant la moitié de l'acide de l'autre ; mais alors, comme dans un cas analogue de l'action des acides sur les sels, cette modification possible ne saurait être facilement démontrée, car, si l'on concentre la liqueur pour obtenir une cristallisation, on retrouve les deux sels qui ont été employés. Cependant, si l'un des sels est coloré d'une manière, et qu'en le combinant autrement il produise un sel d'une couleur différente, on a ainsi un moyen de reconnaître qu'il y a réaction. Le sulfate de cuivre est bleu, et le chlorure est vert; si l'on mêle des dissolutions de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, la liqueur verdit : il est donc évident qu'il se forme du chlorure de cuivre, et qu'il y a quatre sels au lieu de deux.

2° Si les dissolutions peuvent former un sel double qui soit très-soluble, comme l'alun de soude, on ne s'apercevra pas de la réaction; mais, si l'on évapore convenablement la liqueur, on obtiendra par le refroidissement une cristallisation qui ne sera formée ni de l'un ni de l'autre des deux sels employés, mais bien un sel nouveau contenant les deux bases, c'est-à-dire un sel double. Souvent ce nouveau sel a une solubilité moins grande que celle de ses composants, comme l'alun de potasse ou d'ammoniaque : dans ce cas, on ne tarde pas à le voir cristalliser sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'évaporation.

Lorsque l'on mêle les dissolutions de deux sels dont l'acide de l'un puisse faire avec la base de l'autre un sel insoluble, il y a toujours décomposition des deux sels qui échangent leurs bases et leurs acides ; et l'on dit alors qu'il y a *double décomposition*. Si l'un d'eux est un sel haloïde, tel qu'un chlorure, la réaction est la même.

Ainsi, lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de soude dans une de nitrate de baryte, le sulfate de baryte insoluble se forme immédiatement et se précipite : cette réaction est souvent employée pour doser l'acide sulfurique ou la baryte dans les analyses :

$$NaO, SO^3 + BaO, NO^5 = NaO, NO^5 + BaO, SO^3.$$

Si l'on verse une dissolution de chlorure de sodium dans celle de nitrate d'argent, il y a de même double décomposition, parce que

Digitized by Google

le chlorure d'argent est insoluble; et cette propriété est utilisée dans les analyses pour doser le chlore ou l'argent :

$$NaCl + AgO, NO^5 = NaO, NO^5 + AgCl.$$

Cette réaction peut avoir lieu de même quand le sel qui peut se produire est seulement moins soluble que les deux sels en présence. Cette réaction est souvent utilisée dans les arts. Ainsi, dans l'eau-mère des marais salants, il y a du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie qui restent mêlés sans réagir l'un sur l'autre à des températures supérieures à 0°; mais, si la température baisse à — 1 ou 2° le sulfate de soude étant très-peu solube à cette température, la double décomposition s'opère, et l'on a la réaction suivante :

$$NaCl + MgO, SO^3 = NaO, SO^3 + MgCl.$$

M. Balard a fait une heureuse application de cette réaction pour obtenir ainsi de grandes quantités de sulfate de soude ne contenant pas de fer.

Quelquefois, pour obtenir cette réaction, il faut évaporer le mélange dans des conditions de température particulières nécessaires à la réaction, comme la transformation du nitrate de soude en nitrate de potasse au moyen du chlorure de potassium. Si l'on évapore à une basse température, il n'y a pas de réaction, tandis que, si l'on fait bouillir, la double décomposition s'opère, le nitrate de potasse étant beaucoup plus soluble à cette température, tandis que le chlorure de sodium n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid.

Cet exemple montre qu'une circonstance, peu importante en apparence, peut ou empêcher ou déterminer la réaction que l'on a intérêt de produire, et que la connaissance du degré de solubilité des divers sels aux différentes températures est d'une grande utilité pratique.

Toutes ces réactions, lorsqu'on emploie l'eau comme dissolvant, changent lorsqu'on la remplace par une autre menstrue, comme l'alcool, aussi bien pour l'action réciproque des sels que pour celle des autres agents. Un exemple suffira pour faire sentir ces différences.

Si l'on traite une dissolution aqueuse de carbonate de potasse par l'acide acétique, l'acide carbonique se dégage; il reste de l'acétate de potasse. Si, au contraire, on dissout de l'acétate de potasse sec dans de l'alcool anhydre et qu'on y fasse passer un courant de gaz acide carbonique sec, il se dépose du carbonate de potasse, et l'acide

Digitized by Google

acétique est mis en liberté, parce que le carbonate de potasse est insoluble dans cet alcool.

L'action de double décomposition peut s'exercer aussi entre un sel dissous et un sel insoluble : cette réaction s'opère toutes les fois que l'acide de sel soluble peut produire un nouveau sel insoluble avec la base du sel primitivement insoluble aussi, et qu'en même temps la base du sel dissous peut produire un sel soluble avec l'acide de sel insoluble. Ce mode de réaction remarquable, observé d'abord par Dulong, est souvent employé pour reconnaître la nature des éléments constitutifs des sels insolubles, et surtout de l'acide.

Il faut, pour que la réaction s'opère complétement, qu'il y ait un excès de sel soluble qui agit et par la masse, et par l'affinité plus grande de sa base pour l'acide du sel insoluble; il faut en outre faire bouillir, et entretenir l'ébullition longtemps.

Cette affinité plus grande d'une base pour un acide que celle de la base qui était combinée avec lui n'est pas d'une valeur absolue; elle varie selon les circonstances, qui peuvent faire prévoir quels seront les effets probables de l'action de deux sels l'un sur l'autre. Ces conditions sont : 1° les quantités respectives de matières en dissolution; 2° la température; 3° la proportion d'eau qui tiendra les corps en dissolution. Cette dernière cause de modification est souvent très-importante pour les réactions; en effet, si l'on dissout du carbonate de potasse ou de soude dans au moins 8 fois leur poids d'eau, et que l'on fasse bouillir la dissolution avec de la chaux, on aura :

$$KO \text{ ou } NaO, CO^2 + CaO = CaO, CO^2 + KO \text{ ou } NaO;$$

c'est-à-dire que, dans ce cas, la chaux s'emparera de l'acide carbonique, et la potasse ou la soude deviendront libre. Lorsque, au contraire, on fera bouillir une dissolution de potasse ou de soude avec du carbonate de chaux et 2 ou 3 fois seulement leur poids d'eau, la potasse ou la soude s'empareront de l'acide carbonique, la chaux deviendra libre à son tour, et l'on aura :

$$CaO, CO^2 + KO \text{ ou } NaO = KO \text{ ou } NaO, CO^2 + CaO.$$

Ainsi la différence entre les quantités d'eau intervenant suffit pour produire des effets inverses.

Quoique les tables d'affinités décroissantes des diverses bases pour chaque acide ne soient pas exactes dans le sens absolu du mot, il y a cependant une sorte de loi qui résulte de l'observation : c'est qu'en général, quand plusieurs sels sont en dissolution dans un

Digitized by Google

même liquide, les bases et les acides les plus puissants sont combinés ensemble, et l'on se fonde en partie sur ce principe pour décider que telles bases et tels acides sont unis de préférence entre eux dans les analyses d'eaux salines, et en outre aussi d'après les rapports respectifs qui existent entre les divers acides et bases.

Action par voie sèche.

L'action de la chaleur peut aussi opérer de doubles décompositions : si l'on chauffe un mélange de deux sels différents, fixes, mais dont l'acide de l'un puisse faire avec la base de l'autre un sel volatil, la double décomposition s'opérera toujours.

La préparation de plusieurs sels est fondée sur ce principe. Si l'on chauffe convenablement un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque, on produit du chlorhydrate d'ammoniaque volatil et du sulfate de soude qui est fixe :

$$NH^4O, SO^3 + NaCl = NaO, SO^3 + NH^4Cl.$$

La réaction s'opère parce que le chlorhydrate d'ammoniaque est plus volatil que le sulfate.

Si l'on chauffe à une température convenablement élevée un mélange de deux sels fusibles, dont l'acide de l'un puisse faire avec la base de l'autre un sel infusible ou moins fusible que chacun des deux sels emplôyés, la réaction aura toujours lieu. Par exemple du chlorure de calcium et du sulfate de baryte; on obtiendra du chlorure de barium et du sulfate de chaux.

$$BaO, SO^3 + CaCl = CaO, SO^3 + BaCl.$$

L'ensemble des lois que suivent les sels en réagissant les uns sur les autres dans ces diverses circonstances a été déterminé par Bertholet, et exposé dans sa *Statique chimique*. C'est pourquoi on les nomme *lois de Bertholet*.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES DIFFÉRENTS GENRES DE SELS. — SELS HALOÏDES. — CHLORURES.

La plupart des chlorures métalliques sont solubles dans l'eau; quelques-uns sont décomposés par elle : ce sont les chlorures d'antimoine et de bismuth. Deux seulement sont tout à fait insolubles, ce sont : le chlorure d'argent et le sous-chlorure de mercure; le chlorure de plomb, presque insoluble à froid, est sensiblement soluble dans l'eau bouillante. Presque tous les chlorures sont solides; quatre sont li-

Digitized by Google

quides : le perchlorure de manganèse, le perchlorure de chrome, le bichlorure d'étain, le bichlorure de titane, correspondant aux acides permanganique, perchromique, stannique et titanique.

Beaucoup de chlorures sont solubles dans l'alcool, quelques-uns dans l'éther, celui d'or entre autres.

Tous les chlorures sont fusibles à une température plus ou moins élevée; presque tous ceux des cinq premières sections, et ceux de mercure d'argent, d'osmium, sont volatils; ceux d'or, de platine, etc., de la sixième section, sont décomposés par la chaleur : le chlore se dégage entièrement, les métaux restent isolés.

Lorsqu'on fait intervenir simultanément l'air et la chaleur, un grand nombre d'entre eux sont décomposés, principalement ceux des métaux de la troisième section : tantôt l'oxygène se combine avec le métal, et chasse tout le chlore; tantôt il ne se combine qu'avec une portion du métal, en éliminant une quantité correspondante de chlore, d'où il résulte ce que l'on nomme un *oxychlorure*. L'air ou l'oxygène sont sans action sur les chlorures des métaux de la sixième section, qui ont beaucoup moins d'affinité pour l'oxygène que pour le chlore.

L'hydrogène réduit tous les chlorures des métaux des quatre dernières sections : il est tout à fait sans action sur ceux des deux premières. La température à laquelle cette réaction s'opère varie; elle peut être très-peu élevée pour ceux de la sixième, mais il faut la porter au rouge pour les autres.

Le nitrogène est sans action sur les chlorures.

On peut présumer que le fluor déplacerait le chlore. Cependant on sait qu'au contraire le chlore chasse le fluor du fluorure d'argent; mais ce cas peut être une exception due à l'extrême affinité de ce corps pour l'argent. Le brome et l'iode sont sans action.

Le soufre décompose quelques chlorures, mais aucun de ceux des deux premières sections. La réaction s'opère quelquefois à froid avec quelques perchlorures : l'action est assez vive pour qu'il y ait production de lumière; le soufre se combine souvent en même temps avec le chlore et avec le métal.

Le sélénium produirait des effets analogues. Le phosphore, l'arsenic, décomposent les chlorures des quatre dernières sections, en se combinant de préférence avec le chlore, avec les chlorures de la sixième section, dont ils laissent le métal libre; avec ceux des trois précédentes, ils se combinent souvent en même temps avec les métaux.

Digitized by Google

Le carbone, le bore et le silicium n'exercent aucune action sur ces composés.

Les métaux suivront la loi générale, c'est-à-dire que les métaux d'une section décomposeront les chlorures des métaux des sections suivantes. Cependant, lorsqu'un chlorure très-volatil peut se former par le mélange d'un chlorure avec un métal d'une section suivante, sa décomposition pourra s'opérer, seulement sous l'influence de la chaleur; mais, dans tous les autres cas, la loi générale se maintient, et ce n'est que par son application que l'on peut se procurer la plupart des métaux de la seconde section, l'aluminium, par exemple.

On a vu que presque tous les chlorures sont solubles dans l'eau : mais quelques-uns se combinent avec elle, et l'union est si intime qu'il est impossible de les rendre anhydres sans les décomposer : il se produit de l'acide chlorhydrique qui se dégage et un oxyde qui reste, ou il se forme quelquefois un oxychlorure; ce sont en général les perchlorures, les chlorures acides, et ceux de la seconde section. Cependant les chlorures de la première et de la sixième peuvent être séparés de l'eau qui les dissout, sans aucune altération. Ces décompositions s'opèrent souvent sans évaporation, et sans qu'il soit nécessaire d'élever la température, mais par le simple mélange de l'eau, par exemple, avec les chlorures de bismuth et d'antimoine.

Dans le principe, on nommait les chlorures *hydrochlorates;* on ne changea la dénomination que lorsqu'il fut démontré que dans le sel marin il n'y avait ni hydrogène ni oxygène, mais seulement du chlore et du sodium. Il est cependant probable que quelques chlorures hydratés peuvent être considérés comme des chlorhydrates, puisqu'on ne peut les ramener à l'état de chlorures anhydres.

On s'est servi du sel ammoniac que l'on obtient par les gaz chlorhydrique et ammoniac seuls, pour démontrer la certitude de l'existence des chlorhydrates; mais cette raison est moins concluante que la précédente, lorsqu'on admet celle de l'ammonium; car, lorsqu'on met l'acide chlorhydrique HCl en contact avec l'ammoniaque NH^3, on peut conclure que l'acide chlorhydrique cède son hydrogène à l'ammoniaque pour former l'ammonium NH^4 qui se combine au chlore, et que l'on peut nommer ce composé *chlorure d'ammonium* NH^4, Cl, et non pas *chlorhydrate d'ammoniaque* NH^3, HCl.

Quelle que soit l'opinion que l'on admette au fond, il n'en est pas moins vrai qu'un chlorure en dissolution dans l'eau peut toujours,

Digitized by Google

sans inconvénient, être considéré comme un chlorhydrate ; car, si l'on traite la dissolution d'un chlorure par celle d'un oxyde, on précipite l'oxyde du métal qui est combiné, si cet oxyde est insoluble. Ainsi, si l'on traite une dissolution de chlorure de cuivre par de la potasse, on aura un précipité d'oxyde de cuivre et une dissolution de chlorure de potassium :

$$CuCl, HO + KO = KCl, HO + Cu\,O.$$

On peut donc avec assez de raison supposer que c'est du chlorhydrate de cuivre, et que l'on peut écrire aussi bien l'équation ainsi qu'il suit :

$$CuO, HCl + KO = KO, HCl + CuO.$$

En réalité, les chlorures, comme tous les autres composés haloïdes, se comportent, lorsqu'ils sont dissous, comme s'ils étaient composés d'un acide hydrique et d'une oxybase. Berzélius a donc eu raison de les constituer comme de véritables sels, mais d'un autre ordre que les sels proprement dits.

Action des acides sur les chlorures.

Les acides hydriques de la famille du chlore sont sans action sur les chlorures, si ce n'est en général en se combinant avec eux. Il se forme alors avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates de chlorure : le chlorure d'or cristallisé est une combinaison de ce genre. Les acides hydriques de la famille du soufre agissent au contact d'une manière remarquable : ils décomposent le plus grand nombre de ceux des trois dernières sections, tant dissous qu'anhydres ; il y a production d'acide chlorhydrique et de sulfure ou de séléniure métallique, etc. Ceux des métaux de la troisième section et de manganèse sont aussi décomposés à froid, quand ils sont à l'état de perchlorure ; lorsqu'on les fait agir à chaud, ils se combinent avec le chlore, seulement pour quelques chlorures de la dernière section, et le métal reste seul.

L'acide sulfurique hydraté décompose les chlorures, l'eau se décompose en même temps, et l'on obtient de l'acide chlorhydrique et un sulfate. On a vu que la préparation de l'acide chlorhydrique était fondée sur ce genre de réaction : c'est seulement par la présence de l'eau que l'acide sulfurique agit ; car, lorsqu'il est anhydre, il ne décompose pas les chlorures secs. L'acide sélénique hydraté, agissant de la même manière, produirait un séléniate.

L'acide nitrique décompose facilement tous les chlorures solu-

Digitized by Google

bles; il se décompose lui-même en partie; il se forme un nitrate, du chlore et de l'acide nitreux; la réaction s'opère entre 2 équivalents de chlorure et 3 d'acide nitrique :

$$2\,RCl + 3NO^5 = 2\,(RO,NO^5) + 2\,Cl + NO^3.$$

L'action n'a lieu que difficilement sur les chlorures insolubles; elle est même nulle sur le chlorure d'argent.

L'acide phosphorique hydraté, comme tout acide peu volatil, les décompose de la même manière que l'acide sulfurique.

Les chlorures peuvent se combiner entre eux; dans ce cas, comme dans toute formation de sel double, l'un deux fait fonction d'acide et l'autre de base.

Les chlorures sont, en effet, constitués comme les oxydes, et le tableau de la composition des chlorures serait presque identiquement la reproduction de celui des oxydes, en substituant le symbole du chlore à celui de l'oxygène.

On trouve donc des sous-chlorures dont la formule est R^2Cl, des protochlorures RCl, des $\frac{4}{3}$ de chlorures R^3Cl^4, des sesquichlorures R^2Cl^3, des biclorures RCl^2, des trichlorures RCl^3, etc.

Les chlorures sont, de même que les oxydes, basiques, indifférents, acides, salins; il y a donc des *clhorobases* et des *chloracides*, qui peuvent aussi bien se combiner ensemble que les oxybases et les oxacides, et produire des chlorosels. Berzélius désigne tous les chlorures qui sont des chloracides par le nom de *chlorides;* ce qui a l'avantage de faire connaître leur aptitude acide.

Préparation des chlorures.

On peut obtenir les chlorures par un grand nombre de procédés :

1° En traitant les métaux par le chlore gazeux et sec : l'affinité est souvent assez grande pour qu'il ne soit pas nécessaire de chauffer le métal; l'appareil doit être modifié selon le plus ou moins de volatilité du chlorure que l'on veut obtenir.

S'il est peu volatil, on se contente de faire arriver le chlorure sec sur le métal placé dans un tube de verre posé horizontalement sur une grille, afin de pouvoir chauffer au besoin : le métal est, soit en fils fins, comme pour préparer le chlorure de fer, soit en limaille dispersée dans la longueur du tube : si le chlorure est très-volatil, l'extrémité du tube se rend dans un ballon ou dans un flacon séchés avec soin, et convenablement refroidis pour condenser

Digitized by Google

toutes les vapeurs. Ce procédé est employé principalement lorsqu'on veut obtenir les chlorures anhydres.

2° Lorsque le métal peut décomposer l'acide chlorhydrique, soit à chaud soit à froid, on les obtient facilement par leur réaction mutuelle : le métal s'empare du chlore, et l'hydrogène se dégage. Ce procédé ne peut s'exécuter qu'avec les métaux des première et troisième section et l'étain; il ne sert habituellement que pour le fer, le zinc et l'étain.

3° Quelques chlorures métalliques cèdent facilement tout ou partie de leur chlore à d'autres métaux. Le chlorure de mercure est dans le premier cas; c'est principalement pour obtenir les chlorures très-volatils, comme le bichlorure d'étain, le chlorure d'antimoine, de bismuth, etc., qu'il est employé. Le chlorure de cuivre cède facilement la moitié de son chlore, et cette propriété est utilisée afin de chlorurer l'argent dans le procédé américain employé pour l'obtention de ce métal. Dans ce dernier cas, on opère à froid et avec l'intervention de l'eau.

4° Beaucoup d'oxydes sont décomposés par le chlore sec, sous l'influence de la chaleur. Le chlore se substitue à l'oxygène qui se dégage. Ce procédé n'est usité que dans les laboratoires, pour montrer que dans un certain nombre de cas la réaction est possible, car il ne présente aucun avantage.

5° Un certain nombre de chlorures anhydres ne peuvent être obtenus directement par le chlore sur le métal, soit parce que le métal serait trop coûteux, soit parce qu'il serait trop difficile à préparer. On a, dans ce cas, recours à l'oxyde; mais beaucoup d'oxydes ne peuvent être décomposés par l'action du chlore seule, dont l'affinité pour le métal n'est pas assez énergique pour détruire sa combinaison avec l'oxygène. Dans ce cas, on fait agir deux affinités, celle du chlore pour le métal, et celle du carbone pour l'oxygène, de la même manière que pour faire le chlorure de silicium : on obtient toujours ainsi ceux d'aluminium, de glucinium, de titane, etc.

6° Les sulfures métalliques sont presque toujours décomposables par l'acide chlorhydrique, à moins que ce ne soient quelques persulfures, comme le bisulfure de fer. Si l'acide chlorhydrique ne peut agir seul, on doit avoir recours à l'eau régale. Lorsque l'on emploie l'acide chlorhydrique seul, le chlore s'unit au métal, et l'hydrogène au soufre; on obtient presque toujours ainsi le chlorure d'antimoine, et les chlorures de barium et de strontium. L'opération doit être faite avec quelques précautions. Si l'on ne veut pas recueillir

Digitized by Google

l'acide sulfhydrique, il faut l'enflammer, et agir en outre, s'il est possible, en plein air.

7° Le petit nombre de chlorures insolubles, chlorure d'argent, sous-chlorure de mercure, chlorure de plomb, peuvent être obtenus par la voie des doubles décompositions, qui est le plus commode.

Usages.

On emploie un grand nombre de chlorures : le chlorure de sodium, qui est le plus abondant, pour les usages domestiques et les arts ; ceux de potassium, de barium, d'ammonium, d'étain, de fer, de zinc, de manganèse, d'antimoine, de mercure, etc..., dans les arts, les laboratoires et la médecine : il n'en sera question que lorsque nous traiterons des métaux en particulier.

Etat naturel.

On trouve dans la nature ceux de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de mercure, d'argent.

Caractères distinctifs des chlorures.

Presque tous les chlorures sont solubles : les chlorures qui sont insolubles, et que nous avons cités, servent à reconnaître ceux qui sont en dissolution. En effet, un chlorure en dissolution donnera un précipité blanc caillebotté avec le nitrate d'argent ; ce précipité est insoluble même dans l'acide nitrique, et soluble dans l'ammoniaque ; il se colore peu à peu en violet, puis en brun-noirâtre par l'action de la lumière diffuse, et instantanément par l'action directe de la lumière solaire et même de la lumière électrique. Ce précipité est très-soluble dans les hyposulfites, et un peu dans les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique.

Beaucoup de chlorures traités par l'acide sulfurique dégagent de l'acide chlorhydrique ; tous, traités par cet acide, après qu'ils ont été mêlés avec du bioxyde de manganèse, dégagent du chlore.

BROMURES.

L'analogie qui existe entre le brome et le chlore se retrouve dans leurs combinaisons, et l'histoire des bromures n'est presque que la répétition de celle des chlorures. Comme eux, ils sont presque tous solubles dans l'eau ; ceux d'argent et de plomb, et le sous-bromure de mercure, sont insolubles ; ils sont solides, fusibles, volatils, quoiqu'à un moindre degré que les chlorures.

Digitized by Google

L'oxygène et l'air agissent sur les bromures de la même manière que sur les chlorures. Il est probable que tous les autres métalloïdes agissent de la même façon. Mais le chlore décompose les bromures : il se combine avec les métaux, et le brome est mis en liberté. La préparation du brome est fondée sur cette réaction.

Les acides se comportent à peu près comme avec les chlorures : cependant l'acide sulfurique n'en dégage pas de l'acide bromhydrique pur; il est toujours accompagné de vapeur de brome. Si l'on ajoute du bioxyde de manganèse et qu'on les traite par l'acide sulfurique, on voit immédiatement des vapeurs rouges qui se dégagent : c'est le brome qui est volatilisé, la température s'élevant un peu par la réaction.

Les métaux se comportent avec les bromures comme avec les chlorures, c'est-à-dire que l'action dépend des sections tant du métal combiné que du métal que l'on faire réagir.

Les bromures offrent les mêmes compositions que les chlorures, et peuvent être basiques, indifférents, salins ou acides; les *bromacides* peuvent se combiner avec les *bromobases;* et de plus les brommacides peuvent aussi former des combinaisons avec les chlorobases, et les bromobases avec les chloracides. L'acide bromhydrique se combine avec quelques bromures, en produisant des bromhydrates de bromures.

L'affinité du brome pour les métaux est un peu moins énergique que celle du chlore. Cependant ils se combinent quelquefois directement avec production de vive lumière, par exemple l'étain, l'antimoine, le potassium, le sodium, et probablement tous les métaux alcalins, en produisant une détonation.

Quelquefois, pour préparer les bromures, on emploie le brome en dissolution dans l'eau : il a encore assez de force, en cet état, pour dissoudre l'or; le bromure de fer se prépare souvent de cette manière.

Lorsqu'on fait passer du brome en vapeur sur les oxydes ou sur les carbonates des métaux de la première section et quelques autres chauffés au rouge, on chasse l'oxygène, et l'on produit des bromures; il y a même incandescence avec les oxydes de la première section. L'acide bromhydrique gazeux et sec produit aussi des bromures par son action directe sur les métaux des première et troisième section et sur l'étain : l'hydrogène se dégage; ce gaz dissous dans l'eau produit le même résultat.

Les bromures n'ont d'usage que dans les laboratoires. On ne trouve dans la nature que les bromures de potassium, peut-être de

Digitized by Google

sodium, de magnésium, et enfin d'argent dans quelques minerais d'Amérique, principalement au Mexique et au Chili.

Caractères.

Les bromures traités par l'acide sulfurique concentré donnent de l'acide bromhydrique qui produit des vapeurs blanches auxquelles sont toujours mêlées des vapeurs de brome. Si l'on ajoute du bioxyde de manganèse, on n'obtient que des vapeurs de brome.

Un bromure en dissolution, traité par du chlore, est décomposé; et la liqueur se colore en brun par le brome isolé qui s'y dissout; si on le traite par une dissolution de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc qui brunit sous l'influence de la lumière, sans passer par la teinte violette que présente le chlorure : ce précipité est insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque, mais moins facilement que le chlorure.

IODURES.

Les iodures se présentent avec les mêmes caractères que les chlorures et bromures; les différences au moins sont très-faibles.

Tous sont solides; beaucoup d'entre eux sont solubles; quelques-uns sont décomposés par l'eau : beaucoup d'iodures offrent de belles couleurs, qui malheureusement sont ou fugaces ou altérables. Tous sont volatils; les iodures de la sixième section, hors ceux de mercure et d'argent, sont décomposés par la chaleur.

L'air et l'oxygène décomposent la plupart des iodures à la chaleur rouge; les iodures des métaux alcalins, de plomb et de bismuth, sont seuls inaltérables dans ce cas; ceux des métaux alcalins terreux sont transformés en oxy-iodures. Lorsque les iodures sont en dissolution, ils sont décomposés par l'action de l'oxygène de l'air : il se forme un oxyde, et de l'iode qui se dissout en même temps que l'oxyde et colore la liqueur. Ce phénomène est très-sensible avec les iodures alcalins. Tous les iodures en dissolution peuvent dissoudre de l'iode; il se forme alors des poly-iodures que l'on nomme souvent *iodures iodurés*.

L'hydrogène agit sur les iodures de la même manière que sur les chlorures. Le chlore et le brome décomposent les iodures; ils s'emparent du métal, et l'iode devient libre. Le soufre, le sélénium, le phosphore, agissent de même.

L'action des métaux dépend, comme pour les chlorures, de la section à laquelle appartiennent le métal combiné et celui que l'on

Digitized by Google

veut faire agir, et de la différence de volatilité que présentent l'iodure préexistant et celui qui peut se former.

L'acide sulfurique concentré ne dégage pas sensiblement d'acide iodhydrique des iodures, mais seulement de l'iode, qui donne des vapeurs violettes. L'acide nitrique produit le même effet, et, si l'iodure est en dissolution dans l'eau, l'iode isolé se dépose en poudre brune. L'acide chlorhydrique en dissolution n'a pas d'action, mais, à l'état de gaz et au rouge sombre, il le décompose en produisant un chlorure et de l'acide iodhydrique. L'acide bromhydrique agit probablement de la même manière. Les iodures se combinent quelquefois avec l'acide iodhydrique, et produisent des iodhydrates d'iodures.

L'acide sulfhydrique décompose les iodures des métaux des quatrième, cinquième et sixième sections, en produisant un sulfure métallique et de l'acide iodhydrique.

Les oxydes métalliques agissent sur les iodures suivant la loi générale de l'action des bases sur les sels.

Les iodures sont ou acides, ou basiques, ou indifférents. Les *iodacides* et les *iodobases* se combinent entre eux pour former des iodosels ou iodures doubles : ils peuvent se combiner avec les chlorures et les bromures, et même avec quelques oxysels.

Préparation.

Les iodures peuvent s'obtenir dans beaucoup de cas directement par l'action de l'iode sur les métaux, par la voie sèche ou par la voie humide, tantôt à froid, tantôt à l'aide d'une température qui n'a pas besoin d'être très-élevée. Ceux des métaux qui décomposent l'eau par l'influence des acides, comme le fer, le zinc, peuvent être préparés par voie humide.

L'iodure de fer, qui est employé en médecine, est toujours préparé de cette manière; et l'on s'en sert aussi pour obtenir l'iodure de potassium, en traitant l'iodure de fer par une dissolution de potasse.

On peut aussi obtenir les iodures en traitant, par un courant de vapeur d'iode, les oxydes chauffés au rouge; les iodures alcalins, au moyen de leurs oxydes ou carbonates en dissolutions concentrées et l'iode en poudre. Dans ce cas, on fait en même temps un iodure et un iodate, que l'on sépare facilement, ce dernier étant très-peu soluble; mais il n'est pas nécessaire de les séparer, car, si l'on chauffe le tout au rouge, après avoir évaporé à siccité, l'iodate se transforme entièrement en iodure, en dégageant tout son oxygène.

Digitized by Google

Les iodures insolubles peuvent toujours être obtenus par voie de double décomposition.

Usage.

On n'emploie que les iodures de potassium et de fer : celui d'argent, comme le bromure et chlorure du même métal, n'a qu'un usage indirect dans la daguerréotypie. On se sert aussi en médecine de l'iodure de mercure.

On ne trouve dans la nature qu'un petit nombre d'iodures : ceux de potassium, de sodium, accompagnent les chlorures et bromures des mêmes métaux dans les sources salées, l'eau de la mer, les plantes marines et même d'eau douce; il s'en trouve presque toujours dans le nitrate de soude du Pérou ; on trouve aussi l'iodure d'argent dans quelques mines au Mexique, au Chili.

Caractères.

Les iodures, donnent des vapeurs violettes, quand on les traite par l'acide sulfurique concentré, si l'on chauffe ; par l'acide nitrique, on produit un dépôt brun dans leurs dissolutions : le chlore et le brome agissent de la même manière. Le chlorure de palladium est précipité par les iodures, ce qui les distingue et permet de déterminer la proportion d'iode dans un mélange de chlorure et d'iodure. Lorsqu'on chauffe un mélange d'un iodure et de bisulfate de potasse, il y a production d'acide sulfureux et de vapeur d'iode. L'iode pouvant colorer très-fortement l'amidon en bleu, ce réactif permet de reconnaître la présence d'une quantité infiniment petite d'iodure dans une dissolution.

Pour opérer, on fait une dissolution extrêmement faible d'amidon, et l'on choisit de préférence la fécule de pomme de terre ; il faut un centième au plus d'amidon dans l'eau. Cette dissolution, faite à l'ébullition, est filtrée : on en ajoute à la liqueur dans laquelle on suppose un iodure ; on mêle intimement ; puis, en faisant couler au-dessus, non pas la dissolution de chlore dans l'eau, mais seulement l'air chargé de chlore qui se trouve dans le flacon, s'il y a des traces d'iodures, l'iode est mis en liberté et colore immédiatement l'amidon ; il faut que la dissolution soit froide ; car l'iodure d'amidon se décolore par la chaleur. Il faut se garder de mettre un excès de chlore : la coloration pourrait être détruite si rapidement que l'on n'aurait peut-être pas le temps de la voir. C'est pourquoi l'on doit verser seulement l'air du flacon. Il se produirait, par l'excès de chlore, par suite de

Digitized by Google

la décomposition de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique, qui ne colore pas l'amidon. Le brome produirait exactement la même réaction que le chlore. Les iodures produisent dans le nitrate d'argent un précipité blanc sale, insoluble dans l'acide nitrique, presque insoble dans l'ammoniaque, ce qui les distingue des chlorures et bromures, le précipité qu'ils donnent dans ce cas s'y dissolvant, ils précipitent en vert les sels de sous-oxyde de mercure, en rouge ceux de protoxydede ce métal, et en jaune les sels de plomb.

FLUORURES.

Le fluor appartient à la famille du chlore, quoique présentant d'assez grandes différences avec les autres corps de ce groupe; les fluorures diffèrent donc plus des chlorures, bromures et iodures, que ceux-ci entre eux. Ainsi beaucoup de ces trois genres, qui sont solubles et même déliquescents, ont leurs correspondants insolubles dans les fluorures. On obtient des chlorures, etc., parfaitement neutres, tandis que tous les fluorures solubles ont des réactions ou acides ou basiques; c'est pourquoi l'on peut obtenir un si grand nombre de fluorures doubles ou de fluosels.

Les fluorures liquides sont assez nombreux; plus souvent cependant ils sont solides: ils sont généralement fusibles; quelques-uns seulement sont volatils; plusieurs sont odorants.

On a peu étudié l'action des corps simples métalloïdes sur les fluorures; on sait seulement que le chlore, le brome et l'iode leur enlèvent quelquefois à chaud une portion de métal en produisant un composé plus riche en fluor. Cependant le chlore peut décomposer complétement les fluorures de mercure et d'argent: c'est au moyen de ce dernier qu'on est parvenu à isoler le fluor.

L'eau, en dissolvant les fluorures alcalins, les décompose partiellement; lorsqu'on chauffe, l'eau se décompose; une partie du métal prend de l'oxygène à l'eau, dont l'hydrogène s'unit au fluor correspondant: l'acide fluorhydrique qui en résulte se combine avec la portion de fluorure non décomposé pour former un fluorhydrate de fluorure. Les fluorures d'antimoine et de bismuth sont entièrement décomposés, comme la plupart des sels de ces métaux. Le fluorure de calcium est tout à fait insoluble dans l'eau, tandis que les chlorure, bromure et iodure de ce métal sont très-solubles.

Les acides décomposent souvent à froid les fluorures solubles; mais, dans ces conditions, ils sont sans action décomposante: sur ceux qui sont insolubles dans l'eau, ils ne font que les dissoudre.

Digitized by Google

Si l'on chauffe, ces derniers eux-mêmes sont décomposés, si l'acide employé est puissant. C'est au moyen de l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium que l'on obtient l'acide fluorhydrique, l'eau cédant son oxygène au métal qui forme un sulfate, et son hydrogène au fluor.

Préparation.

On obtient les fluorures par l'action directe de l'acide fluorhydrique sur les métaux de la première et de la troisième section, et sur les oxydes ou carbonates. Lorsque le fluorure que l'on veut obtenir est très-volatil, on peut le préparer en chauffant un mélange d'un fluorure fixe par le métal, s'il est d'une section antérieure. Les fluorures volatils peuvent aussi être obtenus en chauffant le mélange d'un fluorure alcalin avec l'oxyde du métal, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique concentré.

Les fluorures insolubles sont facilement obtenus par double décomposition.

Un seul fluorure est employé, c'est celui de calcium, qui sert dans les laboratoires à obtenir tous les autres, et dans les arts comme fondant pour quelques opérations métallurgiques; enfin de belles variétés d'Angleterre sont taillées en vases et objets d'ornement.

On trouve dans la nature le fluorure de calcium et quelques fluorures doubles, comme la topaze, etc.

Caractères.

Le caractère le plus remarquable des fluorures est d'attaquer le verre lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique; il suffit pour les distinguer de tous les autres corps. Lorsqu'on les traite ainsi, après les avoir mêlés avec du sable siliceux très-fin ou du verre pilé, et que l'on recouvre avec une ardoise uniformément mouillée le creuset dans lequel on opère, il s'y dépose de la silice en gelée blanche, facile à apercevoir sur le fond brun de ce couvercle. Si les fluorures sont en dissolution, il faut les traiter par l'acide sulfurique dans un verre de montre que l'on a recouvert intérieurement du vernis servant à opérer la gravure sur verre, et sur lequel on a tracé profondément quelques traits qui atteignent le verre. Les traits sont bientôt gravés, mais polis. On distingue facilement ces dissolutions de celles des chlorures, etc., parce qu'elles ne donnent pas de précipité avec le nitrate d'argent.

Digitized by Google

CYANURES.

Les combinaisons du cyanogène avec les métaux ont plus de rapport avec les chlorures, etc., que n'en ont les fluorures, quant aux propriétés chimiques; cependant le plus grand nombre des cyanures est ou insoluble ou peu soluble. Ceux des quatre dernières sections sont décomposés par la chaleur seule; il en résulte ou le métal ou un carbure métallique. Les cyanures de la première section sont indécomposables. Tous sont décomposés par le contact de l'air, quand ils sont en dissolution ou même humides : le métal s'oxyde, et, s'il est alcalin, il absorbe l'acide carbonique, et le cyanure finit par être entièrement décomposé. L'acide chlorhydrique les décompose en produisant un chlorure, tandis que son hydrogène s'unit au cyanogène pour former de l'acide cyanhydrique qui se dégage : l'acide sulfurique produit le même résultat avec les cyanures des métaux de la première et de la troisième section.

Chauffés avec du bioxyde de manganèse, ils se changent en cyanates; avec le soufre, ils donnent des sulfocyanures (*rhodanures* de Berzélius).

Les cyanures sont constitués comme les chlorures; il y a des cyanures basiques, acides, indifférents et salins.

Les cyanures basiques peuvent se combiner avec les cyanures acides, et produire des cyanures doubles ou cyano-sels; ils peuvent aussi se combiner avec les chlorures, bromures et iodures.

Les cyanures alcalins se préparent en calcinant fortement un mélange de carbonate de la base avec des matières animales, telles que du sang desséché, de la râpure de corne, etc., qui contiennent du carbone et du nitrogène dont la combinaison s'opère sous l'influence du métal réduit par l'excès de carbone. Ces cyanures alcalins servent à préparer tous les cyanures insolubles, par double décomposition.

On peut préparer les cyanures solubles directement par l'acide cyanhydrique et la base non carbonatée; l'acide cyanhydrique est trop peu énergique pour déplacer l'acide carbonique; celui-ci, au contraire, décompose les cyanures.

Caractères.

On reconnaît facilement les cyanures solubles par la propriété qu'ils ont de donner avec les sels de peroxyde de fer un précipité

Digitized by Google

bleu foncé, qui est le bleu de Prusse, avec les sels de protoxyde un précipité blanc qui bleuit à l'air, et avec le nitrate d'argent un précipité blanc, insoluble dans l'acide nitrique.

Tous les cyanures simples sont vénéneux.

Les cyanures de potassium, de fer et de mercure d'argent, d'or, sont les seuls employés : le premier comme réactif et dans la préparation des bains métalliques pour la dorure, l'argenture, etc.; le second comme couleur; le troisième seulement dans les laboratoires, pour obtenir le cyanogène, l'acide cyanhydrique, et pour séparer le palladium des métaux avec lesquels il est dissout.

Quelques cyanures, considérés souvent comme cyanures doubles, sont des combinaisons d'un autre ordre dont nous ne devrons nous occuper qu'en traitant des métaux qui entrent dans leur composition.

SULFOCYANURES (ou *rhodanures*).

Les sulfocyanures ont beaucoup des caractères des cyanures : les uns sont solubles, les autres insolubles; ils sont tous décomposables par la chaleur au contact de l'air, et même par la chaleur seule, excepté ceux de la première section. Le sulfocyanure de potassium est le seul que l'on prépare ordinairement; il ne sert que comme réactif. Il colore en rouge de sang des dissolutions de peroxyde de fer. On peut ainsi reconnaître la présence de traces impondérables de ce métal. Il précipite en blanc le nitrate d'argent; le précipité est insoluble dans l'acide nitrique faible, et aussi insoluble dans l'eau que le chlorure.

OXYSELS.

NITRATES OU AZOTATES.

Les nitrates sont tous solubles dans l'eau, quand ils sont neutres; il n'y a que celui de bismuth qui soit décomposable par l'eau à froid : il se forme un nitrate basique qui se dépose, et un nitrate très-acide qui reste en dissolution; mais, si l'on ajoute une grande quantité d'eau, le sel neutre se reproduit en se dissolvant. Les nitrates de mercure se décomposent aussi par l'eau, mais en aidant la réaction par sa chaleur : ce sont encore des nitrates basiques qui se déposent.

La chaleur seule décompose tous les nitrates. Les résultats varient selon l'énergie de la base en combinaison : ceux des bases alcalines

Digitized by Google

ne sont décomposés entièrement que par une très-forte chaleur; alors la base reste seule; si la température a été peu élevée ou peu prolongée, l'acide ne perd qu'une partie de son oxygène, et il reste un nitrite.

Les nitrates formés par les métaux des autres sections sont toujours complétement détruits; il ne reste que l'oxyde, ou le métal, s'il est de la sixième section : la préparation de quelques oxydes est fondée sur cette propriété. Dans cette décomposition, l'acide est entièrement décomposé, si la base est énergique ou si le sel est anhydre; mais si la base est faible, et que le sel contienne en même temps de l'eau de cristallisation, au commencement de l'action, l'eau, en s'évaporant, entraîne une partie de l'acide, dont le reste se décompose ensuite.

Si les éléments de l'acide et ceux de la base peuvent réagir les uns sur les autres, on peut obtenir pour résultat de la décomposition des produits très-variables. Ainsi, avec le nitrate d'ammoniaque, l'hydrogène de cette base se combine avec une partie de l'oxygène de l'acide pour produire de l'eau, et il se forme en même temps du protoxyde de nitrogène. Lorsque la base est puissante et en même temps indécomposable, et que de plus elle ne peut se suroxyder, il résulte de la décomposition un nitrite et de l'oxygène; puis, l'acide nitreux se décomposant, il reste l'oxyde libre, de l'oxygène, du nitrogène : ces deux gaz se dégagent. Si, dans ce cas, la base n'est pas très-énergique, il se dégage de l'oxygène et de l'acide hyponitrique : c'est ce qui arrive quand on chauffe le nitrate de plomb. Lorsque la base peut se suroxyder, il se dégage seulement de l'acide hyponitrique; dans quelques cas il se forme de l'acide nitreux qui peut être absorbé par la base tant que la température n'est pas très-élevée, mais, en chauffant plus fortement, l'oxyde reste seul.

Lorsque les nitrates sont traités à chaud par les métalloïdes ou les métaux, ils sont nécessairement décomposés. Si le corps a de l'affinité pour l'oxygène, la température ne doit pas être très-élevée : souvent il y aurait à craindre des explosions. Ainsi le chlore, le brome, l'iode, le nitrogène, qui ne se combinent que difficilement avec l'oxygène, n'auront par eux-mêmes que peu d'action; mais le carbone, le bore, le soufre, le phosphore, tous les métaux, hors ceux de la sixième section, les décomposeront violemment à chaud en s'emparant de l'oxygène, les uns pour former des acides qui se combineront avec la base du nitrate en expérience, les autres seulement des oxydes qui seront simplement mêlés à cette base. On se sert

Digitized by Google

souvent de cette propriété pour préparer un certain nombre de sels, les arséniates, chromates, manganates, etc.

Les acides sulfurique, sélénique, phosphorique, arsénique, hydratés, décomposent les nitrates en dégageant l'acide sans le décomposer; ils se combinent en même temps avec la base. L'action de l'acide chlorhydrique est moins simple, car il se décompose lui-même en partie : l'autre portion se combine avec la base; il se dégage du chlore, de l'acide nitreux; il se forme en même temps de l'eau.

L'acide borique, peu énergique à la température ordinaire, mais l'un des plus puissants acides aux températures élevées, les décompose avant la chaleur rouge.

On ne connaît pas de nitrates acides : ceux que l'on désigne quelquefois ainsi ne sont que des nitrates neutres en dissolution dans un excès d'acide qui n'est pas en proportions définies, n'est pas en combinaison; on connaît seulement les nitrates neutres et basiques.

Dans les nitrates neutres, l'oxygène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 5.

Dans les nitrates basiques, pour 1 équivalent d'acide, il peut y avoir 2, 3 et même 6 équivalents de base.

Préparation.

On obtient en général les nitrates par l'action de l'acide nitrique : 1° sur les métaux, une partie de l'acide est alors décomposée pour oxyder le métal; si la base est un protoxyde, la réaction se passe souvent entre 4 équivalents d'acide et 3 de métal, on obtient alors 3 équivalents de nitrate et 1 d'oxyde de nitrogène, $3\,R + 4\,No = 3\,(Ro\,No^5) + No$; 2° sur les sulfures métalliques des première et troisième sections, dissous ou placés dans l'eau : dans ce cas, ce n'est pas l'acide seul qui se décompose pour oxyder le métal, mais l'eau qui cède son hydrogène au soufre et son oxygène au métal; 3° sur les oxydes ou les carbonates. Il n'y en a qu'un dont la préparation se fasse par un procédé différent : c'est celui de potasse, qui est l'objet d'une industrie particulière importante que nous décrirons en détail. On peut cependant obtenir aussi tous les nitrates par double décomposition, en ajoutant à la dissolution de sulfate du métal dont on veut avoir le nitrate une dissolution de nitrate de baryte; ainsi, en traitant le sulfate de manganèse par le nitrate de baryte, on obtient le

Digitized by Google

nitrate de manganèse en dissolution que l'on sépare, au moyen de la filtration, du sulfate de baryte insoluble :

$$\dot{M}nO, \dot{S}O^3 + \dot{B}aO, \dot{N}O^5 = \dot{M}nO, \dot{N}O^5 + \dot{B}aO\,\dot{S}O^3.$$

État naturel.

On ne rencontre dans la nature qu'un petit nombre de nitrates ; ce sont ceux : 1° de soude, qui se trouve en masse considérable au Pérou, dans une localité qui contient un assez grand nombre d'autres sels, sel gemme, sulfate d'alumine, borate de chaux et magnésie, etc.; 2° de potasse, qui est très-abondant aux Indes Orientales, d'où l'on en exporte des quantités considérables, et qui contient des nitrates de chaux et de magnésie : ces derniers se forment journellement dans les murs des habitations basses et humides, surtout des étables, bergeries, etc., et dans leur sol; ils sont utilisés dans l'art du salpêtrier.

Usages.

Dans les laboratoires on se sert d'un assez grand nombre de nitrates. Dans les arts on utilise ceux de potasse, de soude, de fer, de plomb, de bismuth, de chaux, de magnésie. Dans les pharmacies on n'emploie guère que ceux de potasse, d'argent, le sous-nitrate de bismuth, les sous-nitrates de mercure.

Caractères.

Tous les nitrates sont solubles : placés sur un charbon rougé, ils fusent, c'est-à-dire qu'en se décomposant ils activent la combustion. Décomposés par la chaleur, ils laissent la base entièrement libre. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils donnent des vapeurs blanches; si on ajoute de la limaille de cuivre à ce mélange, on obtient des vapeurs rouges.

On peut reconnaître la présence d'une très-faible quantité de nitrate par le procédé de M. Desbassayns de Richemond. On ajoute un peu de la dissolution à de l'acide sulfurique, puis on y introduit un petit cristal de protosulfate de fer, autour duquel se produit une coloration violette : on peut aussi faire glisser doucement à la surface du mélange un peu de dissolution de protosulfate de fer; la surface de contact des deux liquides ne tarde pas à se colorer; on peut encore modifier cette réaction en mêlant la dissolution de sulfate de fer avec celle du nitrate supposé et légèrement acidifié

Digitized by Google

au moyen de l'acide sulfurique; on y plonge alors un fil de fer bien décapé; c'est autour de ce fer que la coloration violette se produit. On peut aussi employer l'indigo, qui est décoloré par le dégagement de l'acide nitrique.

NITRATES.

Les caractères des nitrites sont sensiblement les mêmes que ceux des nitrates; comme eux ils sont solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur; leurs dissolutions sont décomposées quand on les fait bouillir; à l'abri de l'air, elles dégagent du bioxyde de nitrogène, et il reste un nitrate, dans les rapports de 2 équivalents de bioxyde de nitrogène et de 1 de nitrate.

L'acide sulfurique en dégage des vapeurs rouges, ce qui les distingue facilement des nitrates, qui donnent des vapeurs blanches; d'ailleurs les autres caractères distinctifs pourraient quelquefois les faire confondre avec les nitrates : ils fusent de même sur les charbons, etc.

On ne connaît pas de nitrites acides; mais on obtient des nitrites basiques dans lesquels pour 1 équivalent d'acide il peut y avoir 2, 3, 4, 6 équivalents de base.

Aucun d'eux n'a d'usage, si ce n'est dans les laboratoires. On produit souvent des nitrites dans la fabrication de l'acide sulfurique : c'est lorsqu'on absorbe au moyen de la chaux ou d'une autre base les vapeurs nitreuses qui se dégagent des chambres de plomb.

CHLORATES.

Les chlorates sont tous facilement décomposables par la chaleur : l'oxygène se dégage entièrement, et il reste un chlorure, si ce n'est avec ceux de la seconde section, qui perdent leur chlore et conservent l'oxygène de la base restant à l'état d'oxyde, et ceux de la dernière section, qui laissent dégager le chlore et l'oxygène, le métal restant libre : il faut en excepter ceux de mercure et d'argent, qui retiennent le chlore.

Les chlorates forment avec les corps combustibles des mélanges qui détonent par la chaleur et par le choc : pendant longtemps les amorces fulminantes ont été faites de cette manière; et celles dont on se sert encore dans l'armée anglaise sont fabriquées au moyen du chlorate de potasse et du sulfure d'antimoine.

Les corps dont l'affinité pour l'oxygène est trop faible pour qu'ils se combinent avec lui directement, le nitrogène, le chlore, le brome,

Digitized by Google

ne sont ni oxydés ni acidifiés par les chlorates; l'iode est transformé en acide iodique par l'intermédiaire de l'eau.

Les chlorates activent nécessairement la combustion ; et, si l'on en projette sur un charbon rouge, ils fusent plus fortement que les nitrates.

L'eau dissout tous les chlorates, excepté celui de sous-oxyde de mercure. Les acides puissants décomposent les chlorates ; il se forme, par l'action sulfurique, un sulfate, un perchlorate et de l'acide chloreux, qui produit souvent des détonations par la décomposition que lui fait éprouver l'élévation de température de la réaction. Lorsque le chlorate est mélangé avec un corps combustible, cette décomposition de l'acide chloreux en détermine l'inflammation. La réaction est différente si l'on fait agir l'acide sur les dissolutions de chlorates; il ne se dégage plus d'acide chloreux, mais de l'oxygène et du chlore.

Tous les chlorates connus sont neutres. Dans ces sels, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5.

Préparation.

On peut préparer directement les chlorates au moyen de l'acide et de l'oxyde métallique ou de la base; plus généralement, pour les chlorates alcalins, on fait agir un excès de chlore sur les dissolutions alcalines concentrées. Dans cette réaction, 6 équivalents de chlore doivent exercer leur action sur 6 équivalents de base : on produit 5 équivalents de chlorure et 1 de chlorate, de la manière suivante :

$$6\,Cl + 6\,RO = 5\,R\,Cl + RO,\,Cl\,O^5.$$

L'équivalent d'acide chlorique est formé par les 5 équivalents d'oxygène abandonnés par les équivalents correspondants de base dont le métal s'unit au chlore.

On ne rencontre aucun chlorate dans la nature. On n'emploie que le chlorate de potasse, en quantité un peu notable, et un peu celui de baryte pour les feux colorés.

Caractères.

Les chlorates fusent sur les charbons : le résidu est salin et non alcalin, comme cela arrive avec les nitrates et nitrites; traités par l'acide sulfurique, ils se colorent en jaune foncé par l'acide chloreux qui se produit et dont l'odeur est reconnaissable : leurs dissolutions ne précipitent pas les sels d'argent et ne détruisent pas les couleurs végétales.

Digitized by Google

PERCHLORATES.

Les perchlorates présentent une grande partie des propriétés des chlorates : la chaleur les décompose de même ; l'oxygène se dégage ; il reste un chlorure ; mêlés avec les combustibles, ils détonent par la chaleur et par le choc ; les poudres fulminantes qui en résultent détonent cependant moins facilement que celles qui sont faites avec les chlorates, ce qui tient à ce que l'acide perchlorique est plus stable que l'acide chlorique.

Les perchlorates sont tous solubles dans l'eau ; quelques-uns même sont déliquescents et solubles dans l'alcool ; le moins soluble de tous est celui de potasse, qui peut même passer pour insoluble à 0°. Dans ces sels, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 7.

Les perchlorates, traités par l'acide sulfurique, donnent les vapeurs blanches d'acide perchlorique que l'on peut recueillir.

Préparation.

On obtient tous les perchlorates directement, par l'acide et la base ou son carbonate. Celui de potasse, qui est le seul usité dans les laboratoires, s'obtient par la décomposition partielle du chlorate par la chaleur ou par l'action de l'acide sulfurique sur le même sel. On n'en trouve aucun dans la nature.

Caractères.

Ils fusent sur les charbons, comme les nitrates, nitrites et chlorates. Le résidu est salin et non alcalin ; ce qui les distingue des combinaisons nitriques ; traités par l'acide sulfurique, il n'y a pas coloration en jaune, mais formation de vapeurs blanches, ce qui les distingue des chlorates ; ils ne détruisent pas les matières colorantes végétales.

CHLORITES.

Les chlorites ont une faible odeur de chlore, ou plutôt d'acide chloreux : ils détruisent les couleurs végétales. Cette propriété n'est pas détruite par l'acide arsénieux : ils sont très-solubles ; leurs dissolutions sont décomposées par la chaleur, et l'on ne peut les obtenir solides. On peut produire des chlorites bibasiques. Dans les chlorites neutres, l'oxygène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 3. On prépare tous les chlorites directement. Ils sont sans usages.

Digitized by Google

Caractères.

Leur odeur, ainsi que leurs propriétés décolorantes, les distinguent de tous les sels précédents.

HYPOCHLORITES.

Tous les hypochlorites sont odorants, et rappellent l'odeur du chlore : ils sont tous solubles, décolorants ; mais leur propriété décolorante est détruite par la dissolution d'acide arsénieux. Leurs dissolutions se décomposent par la chaleur en chlorate et en chlorure ; si l'on y ajoute un oxacide, ce dernier s'empare de la base, la liqueur se colore en jaune, et répand une odeur d'acide hypochloreux.

Tous les acides agissent ainsi en s'emparant de la base ; l'acide carbonique lui-même produit cette réaction.

Les sels de quelques métaux les décomposent ; la base, réagissant sur l'acide hypochloreux, s'empare de l'oxygène pour se suroxyder, et le chlore est mis en liberté ; les sels de plomb sont dans ce cas.

On ne connaît que ceux des métaux de la première section ; ils contiennent toujours un excès de base, mais non combinée. Ces sels neutres doivent être composés de telle manière que l'oxygène de la base et celui de l'acide sont en quantités égales.

Préparation.

On peut les obtenir directement ; mais c'est toujours au moyen de l'action du chlore sur les dissolutions alcalines ou sur les hydrates des oxydes alcalins terreux qu'on obtient ceux de potasse, soude ou chaux, qui seuls sont employés. Dans cette réaction, 2 équivalents de chlore doivent être mis en contact avec 2 de base ; et l'on obtient toujours un mélange de 1 équivalent de chlorure et de 1 d'hypochlorite :

$$2\,Cl + 2\,RO = RCl + RO,\,ClO.$$

Un des équivalents de base cède son oxygène à l'un des équivalents de chlore ; l'acide hypochloreux produit se combine avec l'équivalent de base non décomposé : le métal réduit se combine avec l'autre équivalent de chlore. Ce mélange constitue ainsi une matière connue dans le commerce sous le nom de *chlorures décolorants*. On n'en trouve aucun dans la nature.

Digitized by Google

Caractères.

L'odeur, le pouvoir décolorant de ces sels, les distinguent des sels précédents, excepté les chlorites : ils diffèrent de ces derniers en ce que leur pouvoir décolorant est détruit par l'action de l'acide arsenieux, parce que, dans ce cas, cet acide se transforme en acide arsénique par l'oxygène de l'acide hypochloreux et de l'eau, dont l'hydrogène, s'unissant au chlore, forme de l'acide chlorhydrique; les deux acides s'unissent à la base :

$$ClO, HO + AsO^3 = HCl + ASO^5.$$

BROMATES.

Les bromates sont à peine connus; ils présentent les mêmes caractères que les chlorates, c'est-à-dire qu'ils sont décomposés par la chaleur, en dégageant tout l'oxygène, le brome restant seul combiné avec métal. Le sel est alors facile à reconnaître d'après les caractères distinctifs des bromures : projetés sur des charbons rouges, ils fusent; mêlés avec les corps combustibles, ils forment des poudres détonantes par la chaleur et le choc; la détonation est moins vive qu'avec les chlorates.

Les bromates sont solubles, excepté celui d'argent et le bromate de sous-oxyde de mercure. Lorsqu'on chauffe un bromate avec de l'acide sulfurique, l'acide bromique, devenu libre, se décompose en oxygène et en brome : il est facile de reconnaître celui-ci à la couleur et à l'odeur de sa vapeur. L'acide sulfureux les décompose quand ils sont en dissolution; il s'empare de l'oxygène de l'acide bromique pour devenir acide sulfurique; le brome colore la liqueur.

On ne connaît que les bromates neutres : l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5. Ils sont tous sans usages. On les prépare directement au moyen du brome et des bases dissoutes : il se forme un bromure et un bromate.

IODATES.

Les iodates se comportent à peu près comme les chlorates et les bromates : ils sont décomposables de la même manière par la chaleur; ils fusent sur les charbons; leurs mélanges avec les corps combustibles détonent, mais beaucoup moins vivement que les chlorates et les bromates.

Digitized by Google

Les iodates sont insolubles ou peu solubles; leurs dissolutions sont décomposées par l'acide sulfureux, comme celle des bromates; l'acide sulfhydrique les décompose en mettant de même l'acide en liberté.

L'acide sulfurique et les autres acides puissants s'emparent des bases et séparent l'acide iodique, qui, plus stable que les acides du chlore et du brome, ne se décompose pas. L'acide chlorhydrique produit un chlorure métallique, du chlorure d'iode et de l'eau; quelquefois du chlore se dégage.

On n'a jusqu'ici obtenu que des iodates neutres; l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5.

On n'en rencontre aucun dans la nature : on les prépare, soit au moyen de l'acide iodique et des bases, soit par l'iode et les bases dissoutes, ce qui donne en même temps un iodure et un iodate, soit enfin par double décomposition, quand l'iodate que l'on veut obtenir est insoluble. Ils sont sans usages.

PERIODATES.

Les periodates sont moins stables que les iodates : ils se décomposent comme eux par la chaleur, et par les corps combustibles; ils sont assez solubles; le periodate de soude est aussi peu soluble que le perchlorate de potasse, et l'on pourrait ainsi reconnaître cette base.

On n'a obtenu jusqu'ici que des combinaisons basiques. Dans les periodates neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide seraient dans le rapport de 1 à 7. Dans les periodates connus, l'acide étant représenté par 1, la base est comme 2, 2 $\frac{1}{3}$, 5.

Ils n'ont d'aucun usage.

SULFATES.

Les sulfates ont des propriétés spéciales et d'autres qui leur sont communes avec quelques-unes de celles que présentent les sels formés par les autres oxacides du soufre.

La chaleur décompose tous les sulfates, excepté ceux qui sont formés par les bases de la première section et la magnésie. Les résultats de la décomposition varient selon la nature de la base qui est ou n'est pas décomposable par la chaleur, ou qui peut ou non passer à un état d'oxydation supérieur.

Digitized by Google

La différence dans les résultats consiste principalement dans la plus ou moins grande quantité d'acide sulfurique qui est décomposée en oxygène et acide sulfureux : la partie non décomposée se dégage d'abord hydratée; le reste est anhydre. Plus la base est énergique, plus on doit élever la température pour opérer la décomposition du sel. Dans ce cas nécessairement, une plus grande quantité d'acide doit être décomposée; si la base ne se peroxyde pas, l'oxygène provenant de la décomposition se dégage; autrement la base le retient, et l'acide sulfureux se dégage seul.

Les corps combustibles décomposent les sulfates lorsqu'on les chauffe à une température plus ou moins élevée. L'hydrogène les réduit en général, mais en donnant des produits qui varient, pour ainsi dire, pour chaque sulfate; il se forme souvent une certaine quantité d'acide sulfhydrique ; toujours il y a formation d'eau, et il reste un sulfure dont la composition peut varier; si le métal est susceptible de produire un sous-sulfure, il y a toujours formation d'acide sulfhydrique.

Le carbone agit d'une manière constante; à la chaleur rouge, il transforme les sulfates neutres en mono ou protosulfure. Si l'on emploie un grand excès de carbone et que la température soit extrêmement élevée, le sulfure produit peut ensuite être décomposé, parce qu'il se forme du sulfure de carbone qui se volatilise, et le métal est complétement réduit, ou converti en sous-sulfure. Lorsque le sulfure métallique est réductible par la chaleur, il ne se forme que de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, et le métal reste libre; mais, dans ce cas, le sulfate laisserait de même le métal quand on le chaufferait seul. Lorsque la base appartient à la seconde section, l'acide sulfurique seul est décomposé; la base reste seule, à moins que ce ne soit le sulfate de manganèse qui se change en sulfure. Le bore et le silicium agissent probablement d'une manière analogue; mais il doit se former des acides borique et silicique qui se combinent avec les bases qui ne sont pas réductibles par la chaleur.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent à chaud avec les métaux des sulfates quand les oxydes de ces métaux sont réductibles par la chaleur seule. Le soufre ne peut agir autrement.

Le nitrogène est sans action; le phosphore les décompose en produisant des phosphates.

Les métaux de la première section décomposent les sulfates des métaux des sections suivantes, avec production de sulfure et d'oxyde

Digitized by Google

de potassium ou de sodium, par exemple, et, dans quelques cas, un alliage de ces métaux avec le métal combiné.

Les métaux de la troisième section décomposent de même les sulfates des quatrième, cinquième et sixième sections; quelques métaux de la quatrième, l'étain entre autres, décomposent quelques sulfates de la même manière que les métaux de la troisième section.

L'eau dissout un grand nombre de sulfates; quelques-uns sont insolubles : ce sont ceux de baryte, de plomb; d'autres sont très-peu solubles : ce sont ceux de strontiane, de chaux, d'antimoine, de bismuth; ces deux derniers sont plutôt décomposés par elle, comme la plupart des sels de ces métaux; enfin ceux de mercure, d'argent, etc...

Tous les sulfates sont insolubles dans l'alcool lorsqu'il est concentré : quelques-uns peuvent se dissoudre dans l'alcool dilué; par exemple, le sulfate de magnésie, ce qui permet de le séparer facilement du sulfate de chaux dans les analyses.

Les acides hydriques ne peuvent déplacer l'acide sulfurique en se combinant avec la base; mais les acides sulfhydrique, sélénhydrique, les décomposent quand le métal appartient aux trois dernières sections, parce qu'alors ils décomposent la base en produisant de l'eau et un sulfure ou un séléniure.

Les oxacides qui décomposent les sulfates sont ceux qui ne sont ni volatilisés ni décomposés à la température nécessaire pour volatiliser l'acide sulfurique. Les acides phosphorique, borique, silicique, sont dans ce cas; les deux premiers déplacent l'acide sulfurique sans le décomposer, si ce n'est à la fin de l'opération, l'acide silicique, ne réagissant qu'à une température beaucoup plus élevée, l'acide sulfurique se décompose toujours en acide sulfureux et oxygène, dès le commencement : l'acide sulfurique n'exerce aucune action sur les sulfates; il peut seulement dissoudre une petite quantité de ceux qui sont insolubles dans l'eau; mais il ne se forme pas dans ce cas de bisulfate; car il n'y a pas de proportions définies; et, lorsqu'on ajoute de l'eau à ces dissolutions, le sulfate neutre se dépose.

L'acide nitrique forme quelques combinaisons doubles que l'on nomme *nitrosulfates*.

Il existe des sulfates neutres, acides et basiques; dans les sels neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 3. Les sulfates acides sont tous des *bisulfates*. Dans les sulfates basiques, l'acide et la base sont dans le rapport de 1 à 2, 3 ou 6.

Digitized by Google

Préparation.

On peut obtenir les sulfates des métaux de la troisième section par l'acide sulfurique étendu d'eau et le métal ; et ceux de la première et de quelques-uns de la troisième par l'acide sulfurique étendu d'eau et les sulfures de ces métaux. Lorsque les métaux ne décomposent pas l'eau, on peut souvent les préparer au moyen de l'acide concentré et de ces métaux ; une partie de l'acide lui-même se décompose. Il se dégage de l'acide sulfureux ; c'est ainsi qu'on obtient l'acide sulfureux pur, en traitant le mercure par l'acide sulfureux :

$$Hg + 2\,SO^3 = HgO, SO^3 + SO^2.$$

On peut aussi les préparer en traitant les oxydes ou les carbonates, les chlorures, bromures, iodures, nitrates, etc., par l'acide sulfurique, parce que les acides combinés, ou ceux qui peuvent résulter de la réaction, sont gazeux ou plus volatils que l'acide sulfurique.

On prépare souvent les sulfates dans les arts en grillant, c'est-à-dire en chauffant à la température rouge, au contact de l'air, quelques sulfures naturels, tels que ceux de fer, de zinc, de cuivre, et sans le secours de la chaleur, en les humectant convenablement.

Quant aux sulfates insolubles comme tous les sels qui sont dans ce cas, on les obtient par double décomposition.

Quelques-uns enfin se retirent d'eaux minérales qui les contiennent en dissolution : ce sont ceux de magnésie et de soude, et de l'eau de la mer et des salines, en outre du sulfate de potasse, du sulfate de chaux et du sulfate double de potasse et de magnésie.

Les sulfates se combinent facilement entre eux : quelques-uns de ces sulfates doubles sont d'une très-grande importance dans les arts.

On trouve dans la nature un grand nombre de sulfates ; ce sont ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux sous deux états, de baryte, de strontiane, de magnésie, d'alumine, de fer, de zinc, d'urane, de nickel, de cobalt, de plomb, de cuivre ; et les sulfates doubles de potasse et de magnésie, de potasse et d'alumine sous divers états, de soude et de chaux, de soude et de magnésie, d'ammoniaque et d'alumine, d'alumine et de fer. C'est ce dernier qui sert en Perse à faire ressortir les veines des damas.

Un grand nombre de sulfates sont employés dans les arts, dans la médecine. Les plus importants par leurs usages sont ceux de po-

Digitized by Google

tasse, de soude, de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de cuivre, et les sulfates doubles qui constituent les aluns.

Caractères.

On ne pourrait confondre les sulfates avec aucun autre genre de sels que les séléniates. Leur décomposition par le charbon, qui les transforme en sulfures, permet de les reconnaître facilement, et de les distinguer même des séléniates par la différence des propriétés des sulfures et des séléniures. Si le sulfate que l'on veut décomposer peut ne pas donner le sulfure, en ajoutant au charbon des carbonates de potasse ou de soude, on produit toujours un sulfure alcalin facile à reconnaître par l'acide sulfhydrique que l'on en dégage par un acide quelconque.

Ce caractère de formation de sulfure appartient d'ailleurs à tous les sels formés par un oxacide quelconque du soufre, mais, au moyen des autres caractères de chacun d'eux, la distinction est facile.

Lorsque les sulfates sont en dissolution, si on les traite par le chlorure de barium dissous, on obtient un précipité aussi insoluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau; et c'est presque toujours à ce caractère que l'on a recours pour les reconnaître et même pour les doser par le poids du sulfate de baryte produit.

L'acide sulfurique n'exerce, comme on a vu précédemment, aucune action sur les sulfates.

SULFITES.

Les sulfites neutres sont insolubles, excepté ceux de potasse de soude, de lithine et d'ammoniaque. Ils ont une saveur particulière qui rappelle celle de l'acide sulfureux. Chauffés en vases clos, la plupart des sulfites se décomposent en sulfate et sulfure; la réaction se fait sur 4 équivalents de sulfite, il y a production de 3 équivalents de sulfate et de 1 de sulfure :

$$4\,RO, SO^2 = 3\,(RO, SO^3) + RS.$$

Les sulfites des dernières sections laissent quelquefois dégager tout l'acide, et la base reste seule : ceux de la sixième ne laissent que le métal.

Les sulfites secs ou insolubles absorbent très-lentement l'oxygène de l'air à la température ordinaire; mais, lorsqu'ils sont en dissolution, l'action est assez rapide, ils sont transformés en sulfates. Le chlore

Digitized by Google

les transforme en sulfate et en chlorure; le brome agit d'une manière semblable. Le soufre se dissout dans les dissolutions de sulfites alcalins, et, selon les circonstances, les transforme en hyposulfites simples ou hyposulfites sulfurés. Le carbone les change en sulfures.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, phosphorique, arsénique, etc..., les décomposent en s'emparant de la base. L'acide sulfureux se dégage avec effervescence; son odeur les fait facilement reconnaître. L'action des acides du nitrogène est différente; ils se décomposent en dégageant du bioxyde de nitrogène, et le sulfite est transformé en sulfate. C'est pourquoi, si l'on fait un mélange d'un sulfite et d'un nitrate, et qu'on le projette dans un creuset rouge, il y a détonation comme avec les sulfures; car on pourrait considérer le sulfite comme un mélange de 3 équivalents de sulfate et 1 du sulfure, corps qui se produisent, en effet, par l'action de la chaleur.

Les sulfites sont neutres ou acides. Dans les sels neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 2. Les sulfites neutres de métaux alcalins ont une réaction alcaline sur les réactifs colorés. Dans les sulfites acides, la base et l'acide sont dans le rapport de 1 à 2, et semblent neutres aux réactifs colorés. Ces caractères se présentent dans tous les genres de sel dont l'acide est peu énergique, carbonates, borates, etc.

Préparation.

Les sulfites solubles se préparent en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux en excès à travers les dissolutions alcalines; ce qui forme des bisulfites. Lorsqu'on veut obtenir les sulfites neutres, on sépare les dissolutions en deux parties égales pour ne faire agir le gaz que sur une d'elles. Lorsque l'opération est terminée, on mêle les deux dissolutions, qui ensemble produisent le sel neutre. On se sert pour cette expérience des carbonates alcalins plutôt que des alcalis caustiques.

Les sulfites insolubles s'obtiennent par double décomposition.

Usages.

Les sulfites sont peu employés; on ne les utilise dans les arts que pour arrêter la fermentation des moûts de sucs sucrés, et éviter ainsi des pertes : dans ce cas, c'est le sulfite de chaux que l'on prend. Pour le blanchiment on emploie celui de soude, afin de dé-

Digitized by Google

truire le chlore qui peut rester soit dans les toiles, soit dans les pâtes de papier. On ne connaît pas de sulfites naturels.

Caractères.

On reconnaît les sulfites, principalement au moyen de l'action de l'acide sulfurique, qui les décompose en mettant l'acide sulfureux en liberté sans réagir sur lui, et sans produire en même temps un dépôt de soufre. Leurs dissolutions se transforment seulement en sulfates par l'action prolongée de l'air. Les sulfites des cinq dernières sections laissent dégager seulement de l'acide sulfureux quand on les chauffe.

L'insolubilité de tous les sulfites, hors ceux des métaux alcalins, les distingue en outre des sels formés par les autres oxydes du soufre, qui sont, au contraire, presque tous solubles.

HYPOSULFATES OU DITHIONATES.

Les hyposulfates sont tous solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré; la chaleur les décompose facilement : il se dégage de l'acide sulfureux; il reste un sulfate neutre. Les dissolutions de ces sels sont elles-mêmes décomposées par l'ébullition, en produisant les mêmes résultats :

$$RO, S^2O^5 = RO, SO^3 + SO^2.$$

Ces dissolutions ne sont pas altérables par le contact de l'air.

On ne connaît pas l'action qu'exercent le chlore, le brome, etc., sur ces sels. A la chaleur rouge, le carbone les change en sulfures.

Dans les hyposulfates neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5. On sait qu'il existe des hyposulfates acides et basiques, mais on ne connaît pas le rapport dans lesquels s'y trouvait l'acide et la base.

Préparation.

On les obtient tous au moyen de l'hyposulfate de manganèse comme point de départ, puis par la décomposition de l'hyposulfate de baryte; en effet, en traitant la dissolution de ce dernier sel par le sulfate de la base dont on veut obtenir l'hyposulfate, il se forme du sulfate de baryte insoluble que l'on sépare en filtrant : la liqueur contient l'hyposulfate nouveau. Enfin on peut les obtenir directement en traitant les bases elles-mêmes ou leurs carbonates

Digitized by Google

par l'acide hyposulfurique. On ne connaît pas d'hyposulfates naturels.

Aucun hyposulfate n'est employé, si ce n'est dans les laboratoires.

Caractères.

Les hyposulfates sont faciles à distinguer des sulfates, puisqu'ils ne précipitent pas les sels de baryte et dégagent de l'acide sulfureux par la chaleur; des sulfites, en ce qu'ils sont tous solubles et que leurs dissolutions sont inaltérables; enfin en ce que, décomposés par la chaleur, ils laissent pour résidu un sulfate neutre. Leurs dissolutraitées par les acides et chauffées, laissent dégager de l'acide sulfureux sans dépôt de soufre, ce qui ne permet pas de les confondre avec les hyposulfites.

HYPOSULFITES OU DITHIONITES.

Les hyposulfites ont beaucoup de rapports avec les sulfites par les propriétés chimiques, mais les hyposulfites en diffèrent en ce qu'ils sont en général solubles; leurs dissolutions ne s'altèrent que difficilement au contact de l'air : cependant elles finissent par laisser un dépôt abondant de soufre; et il reste un sulfate en dissolution. La chaleur les décompose; il se produit un sulfate et un sulfure.

$$2\,(RO, S^2O^2) = RO, SO^3 + RS.$$

Les hyposulfites chauffés avec du carbone se transforment en sulfures, comme tous les sels produits par les autres oxacides du soufre.

Le chlore, les hypochlorites, transforment les hyposulfites neutres en dissolution, en bisulfates; l'acide nitrique monohydraté produit la même réaction.

Les dissolutions d'hyposulfites traitées par les acides laissent dégager de l'acide sulfureux et déposer du soufre au bout de quelques instants.

Les hyposulfites neutres sont composés de telle manière que l'oxygène de la base est avec celui de l'acide dans le rapport de 1 à 2. On connaît des hyposulfites acides et basiques, mais ils n'ont pas été étudiés, et l'on ne connaît pas les rapports réels qui existent entre la base et l'acide.

La composition de l'acide hyposulfurique, qui est S^2O^2, a fait émettre diverses opinions sur la constitution réelle des hyposulfites.

Digitized by Google

1° On les a généralement considérés comme composés de l'acide représenté par la formule S^2O^2, dont les éléments groupés ainsi se combinent directement avec les bases. Gay-Lussac a supposé, d'après la manière dont se comportent les dissolutions des hyposulfites des métaux proprement dits en sulfates et sulfures, que l'on pouvait les considérer comme des sulfates ou des sulfites de sulfures. La première hypothèse serait admissible; mais, pour la seconde, elle ne le serait pas, car il y a plus d'oxygène qu'il n'en faut pour établir cette combinaison. Enfin on a pensé, comme nous l'avons dit en parlant de l'acide hyposulfureux, d'après l'isomorphisme qui existe entre les hyposulfites et les sulfates, que l'acide hyposulfureux pouvait être considéré comme un acide *sulfosulfurique*, SO^2S, dans lequel 1 des équivalents du soufre est substitué à 1 d'oxygène.

Ces sels ont d'ailleurs peu d'importance. Cependant, comme ils ont, au moins ceux des bases alcalines, la propriété assez remarquable de dissoudre les chlorure, bromure et iodure d'argent, on les emploie dans la photographie.

Caractères.

Les hyposulfites ont un caractère commun avec les hyposulfates et les sulfites : c'est le dégagement d'acide sulfureux; mais les hyposulfates n'en dégagent que par la chaleur. Les sulfites traités par les acides dégagent de l'acide sulfureux, mais sans dépôt de soufre, comme cela arrive avec les hyposulfites.

Le caractère le plus tranché résulte de l'action du nitrate d'argent, qui donne bien un précipité blanc comme font les sulfites; mais le précipité ne tarde pas à noircir par la formation de sulfure d'argent.

Les sels formés par les acides hyposulfuriques bi, trisulfurés, ont sensiblement les mêmes réactions que les hyposulfites; ils en diffèrent cependant : ainsi, comme ces sels, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, ils laissent dégager de l'acide sulfureux et déposer du soufre; mais ils en diffèrent en ce qu'il se forme en même temps un sulfate; si on les distille après les avoir desséchés, les hyposulfites donnant 1 équivalent d'acide sulfureux, mais de plus 2, 3, etc. équivalents de soufre.

Ces derniers sels n'ont jusqu'ici qu'une importance purement théorique, et ne sont absolument d'aucun usage, même dans les laboratoires.

Digitized by Google

SÉLÉNIATES.

L'histoire des séléniates est presque exactement la copie de celle des sulfates. Les réactions sont tout à fait du même genre; car l'acide sélénique est aussi énergique, à peu de chose près, que l'acide sulfurique; ils sont également solubles et insolubles : ainsi les séléniates de baryte, de strontiane, de plomb, sont insolubles; la plupart des autres sont solubles dans l'eau, mais non dans l'alcool concentré.

Les séléniates chauffés avec du carbone donnent un séléniure et du sélénium qui se volatilise.

Les séléniates sont moins stables cependant que les sulfates. Aussi, lorsqu'on fait bouillir un séléniate avec de l'acide chlorhydrique, les deux acides se décomposant, l'acide sélénique perd un de ses équivalents d'oxygène, qui se combine avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique pour former de l'eau; il se dégage du chlore, et il reste un sélénite. L'acide sulfurique ne les décompose pas; l'acide sulfureux les transforme d'abord en sélénite, puis en sépare le sélénium.

Lorsqu'on chauffe un séléniate au chalumeau, l'odeur de raifort qu'il exhale le fait reconnaître facilement. Si l'on chauffe un séléniate avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il se produit de l'eau, du nitrogène, du sélénium, qui se dégagent en vapeur; et à l'état de gaz, il reste un chlorure :

$$RO, SeO^3 + NH^3HCl = 4HO + N + Se + RCl.$$

Les séléniates solubles cristallisent aussi facilement que les sulfates, et sont isomorphes avec eux. On connaît des séléniates acides dans lesquels la base et l'acide sont dans le rapport de 1 à 2. Dans les sels neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 3.

On ne trouve aucun séléniate dans la nature. On peut préparer directement les séléniates solubles par l'acide et les bases ou leurs carbonates, ou par l'action du nitre sur les séléniures à la chaleur rouge, et ceux qui sont insolubles par double décomposition. Ils sont sans usage.

SÉLÉNITES.

Les sélénites ont presque autant de ressemblance avec les sulfites que les séléniates avec les sulfates. On ne connaît de sélénites

Digitized by Google

solubles que ceux des bases alcalines : ceux-ci, comme les sulfites, quand ils sont réellement neutres, présentent toujours une réaction alcaline avec les couleurs végétales. Ils sont inaltérables à l'air, tandis que les sulfites se changent en sulfates.

On connaît des sélénites acides de plusieurs ordres : dans les uns, pour 1 équivalent de base il y en a 2 d'acide ; dans d'autres, il y en a 4, c'est-à-dire qu'il y a des bi et des quadrisélénites. On pense qu'il y a des sélénites basiques à proportions définies ; mais on ne connaît pas leur ordre de combinaison.

Dans les sélénites neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 2.

Chauffés au chalumeau, ils donnent l'odeur de raifort : traités à froid ou à chaud par l'acide sulfureux, ils donnent du sélénium, en poudre rouge dans le premier cas, et noire dans le second ; avec le charbon, ils donnent, soit seulement du séléniure, soit du sélénium et la base non réduite. Les acides les décomposent en mettant l'acide sélénieux en liberté.

L'acide sulfhydrique, ajouté à la dissolution d'un sélénite acidulé par l'acide chlorhydrique, produit un précipité jaune qui est un mélange ou une combinaison de soufre et de sélénium. Cette réaction est une des causes pour lesquelles Berzélius a cru devoir ranger le sélénium parmi les métaux, parce que l'acide sulfhydrique précipite ainsi à l'état de sulfure les métaux des trois dernières sections de leurs sels acides. Cet effet est seulement du même genre que celui qui est produit par l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux sous l'influence de l'eau, de même que $2\,HS + SO^2$ donne $2\,HO + 3\,S$; $2HS + SeO^2$ donne $2\,HO + 2\,S + Se$, que l'on peut écrire si l'on veut SeS^2 comme bisulfure de sélénium, analogue à l'acide sélénieux, comme le sulfure de carbone CS^2 est l'analogue de l'acide carbonique CO^2 ; car le sélénite, traité par l'acide chlorhydrique, peut être considéré comme un chlorure et de l'acide sélénieux ; cette précipitation est donc tout aussi facile à expliquer en considérant le sélénium comme un métalloïde que comme un métal.

Préparation.

On peut obtenir directement les sélénites alcalins et tous les autres, qui sont insolubles, par double décomposition ; ils sont sans usages.

Digitized by Google

Caractères.

Les sélénites se distinguent facilement des séléniates par leur insolubilité générale, par leur résistance à l'action de la chaleur seule; de tous les autres sels, par l'odeur de raifort qu'ils donnent quand on les chauffe au chalumeau, et par le dépôt de sélénium que l'on produit en les traitant par l'acide sulfureux.

TELLURATES ET TELLURITES.

Ces deux genres de sels sont peu importants. Les tellurates sont changés en tellurites par la chaleur rouge : leurs dissolutions, acidifiées par l'acide chlorhydrique, dégagent du chlore par la chaleur et laissent déposer du tellure en poudre noire, lorsqu'on les traite à chaud par l'acide sulfureux. Chauffés au chalumeau sur un charbon, ils se changent en tellurates et produisent une flamme verte.

Ceux des alcalis sont solubles, les autres peu solubles ou insolubles. Lorsqu'on les chauffe, ils prennent une teinte jaune qui paraît être un changement isomérique.

On a obtenu les tellurates acides dans lesquels la base et l'acide sont dans le rapport de 1 à 2 et 4, et des sels basiques dans lesquels l'acide et la base sont dans le rapport 1 de à 1 $\frac{1}{2}$ et 3. Dans les telurates neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont comme 1 à 3, comme dans les sulfates et les séléniates : mais, l'acide tellurique étant beaucoup moins puissant que les acides sulfurique et sélénique, les sels neutres qu'il forme avec les alcalis ont une réaction alcaline.

Les caractères des tellurites sont à peu près les mêmes; traités à chaud par l'acide chlorhydrique, ils ne dégagent pas de chlore, comme font les tellurates; ils se colorent seulement en jaune.

Les tellurites sont insolubles, excepté ceux des alcalis; ils ont, ainsi que les tellurates solubles, une saveur métallique.

L'acide sulfhydrique décompose les deux genres de sels en précipitant le tellure à l'état de sulfure, comme le sélénium.

Dans les tellurites neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 2. On peut produire des tellurites acides dans lesquels pour 1 équivalent de base il y en a 2 et 4 d'acide. C'est ce dernier qui a le plus de tendance à se former; ils cristallisent très-facilement.

Ces sels ont une très-faible importance en raison de l'extrême rareté de tellure, et n'ont aucune application.

Digitized by Google

CARBONATES.

Les carbonates sont tous insolubles quand ils sont neutres, excepté ceux des bases alcalines. La chaleur décompose tous les carbonates, excepté ceux des alcalis et celui de baryte : celui de strontiane et de chaux ne sont décomposés que par une température très-élevée. L'air et l'oxygène sont sans action sur la plupart des carbonates; ceux dont la base peut prendre une nouvelle quantité d'oxygène à l'air et se transformer en un composé qui soit moins basique, se décomposent alors, la base n'étant plus capable de retenir un acide aussi faible que l'acide carbonique. Ainsi le carbonate de protoxyde de fer, exposé à l'air, absorbe lentement l'oxygène; et le protoxyde se change en sesquioxyde, qui abandonne l'acide carbonique; on trouve dans la nature des oxydes de fer qui ont conservé la forme du carbonate d'où ils proviennent.

Lorsqu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine un des carbonates indécomposables par la chaleur seule, et que l'on fait passer un courant de vapeur d'eau, l'acide carbonique se dégage, et il se forme un hydrate; et par opposition, si l'on met, à froid, un hydrate solide en contact avec de l'acide carbonique sec sous une cloche, sur le mercure, on ne tarde pas à voir diminuer le volume du gaz qui se combine avec la base, et la cloche se tapisse de gouttes de l'eau qui a été éliminée par l'acide carbonique.

L'hydrogène, comme tous les autres métalloïdes, est sans action sur les carbonates à froid; mais, à une température plus ou moins élevée, il les décompose tous, même ceux des métaux alcalins avec lesquels il produit de l'eau que la base absorbe, et de l'oxyde de carbone qui se dégage; avec les autres carbonates, il ne forme pas d'eau, et l'acide carbonique se dégage sans décomposition avec ceux qui sont plus facilement décomposables par la chaleur seule, et l'hydrogène dans ce cas n'intervient en rien : de l'oxyde de carbone et de l'eau se dégagent ensemble, si le carbonate exige une forte chaleur pour se décomposer.

Le chlore et le brome agissent sur les carbonates dissous comme sur leurs oxydes libres; l'iode est sans action sensible.

Le carbone chauffé avec les carbonates difficilement décomposables, même indécomposables par la chaleur seule, les décompose à la chaleur rouge, avec production d'oxyde de carbone. Si sa base est l'oxyde d'un métal réductible par le charbon, le métal reste

Digitized by Google

libre. Le bore et le silicium les décomposeraient en produisant dans quelques cas des mélanges de borates et de borures ou de silicates et de siliciures.

Le soufre les décompose au rouge, en produisant un sulfate et un sulfure; l'acide carbonique se dégage; le sélénium aurait une action semblable.

Le phosphore les décompose en mettant le carbone en liberté; c'est au moyen de cette réaction que l'on démontre que le gaz résultant de la combustion du diamant est bien de l'acide carbonique pareil à celui que produit la combustion de toutes les variétés de charbons : il se forme en même temps un mélange de phosphate et de phosphure, comme avec les bases libres.

L'arsenic produirait certainement des réactions du même genre que celles du phosphore.

Le potassium et le sodium s'emparent de tout l'oxygène de l'acide carbonique, et mettent le carbone en liberté. Les métaux de la troisième section décomposent les carbonates les plus stables, et dégagent de l'oxyde de carbone.

Tous les acides, même les plus faibles, décomposent les carbonates, sous l'influence de l'eau, en produisant une vive effervescence sur la plupart d'entre eux.

Préparation.

La préparation des carbonates est plutôt une opération industrielle que de laboratoire; et chacun de ceux qui ont des usages importants sera étudié en particulier. Dans les laboratoire, son prépare ceux qui sont insolubles par double décomposition, ceux des bases alcalines par l'action directe de l'acide sur leurs dissolutions.

Outre les carbonates neutres dans lesquels l'oxygène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 2, on connaît des carbonates acides dans lesquels pour 1 équivalent de base il y a $1\frac{1}{2}$ ou 2 équivalents d'acide, et des carbonates dans lesquels il y a un excès de base, mais combinée chimiquement avec l'eau, et que l'on nomme par cette raison des *hydrocarbonates*.

Usages.

On se sert dans les laboratoires et dans les arts d'un grand nombre de carbonates, tant neutres qu'avec excès de base ou d'acide; ces usages très-multipliés seront étudiés à leur histoire particulière.

Digitized by Google

On trouve dans la nature un grand nombre de carbonates ; ce sont ceux de potasse, de soude ou *natron*, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, de manganèse, de fer, de zinc, d'urane, de cuivre, de plomb, et des carbonates doubles, de soude et de chaux, enfin de chaux et de magnésie, que l'on nomme *dolomie*.

Quelques-uns d'entre eux sont très-importants par leurs masses, qui constituent non-seulement des roches, mais même des terrains : ce sont les carbonates de chaux, que l'on désigne par le nom de *calcaires*, qui se trouvent dans tous les âges géologiques, depuis les terrains primititifs jusqu'aux terrains les plus modernes, sans manquer dans aucune des séries intermédiaires ; c'est le plus abondant, le plus fréquent, et de tous le plus important par les applications que l'on en fait. La dolomie, le carbonate de fer, enfin les carbonates de zinc, de cuivre et de plomb, qui sont de véritables minerais exploités pour en retirer les métaux. Le carbonate de baryte commence à être utilisé pour divers usages. Quelques-uns des carbonates naturels sont des hydrocarbonates.

Caractère.

Les carbonates se reconnaissent facilement à l'effervescence qui se produit quand on les traite par un acide, sans qu'il y ait de vapeurs ni d'odeur développées ; ce qui les distingue suffisamment de tous les autres sels.

BORATES.

Les borates sont indécomposables par la chaleur, à moins que la base ne soit un oxyde des métaux de la dernière section, que la chaleur seule réduit. Il sont tous plus ou moins fusibles, et donnent une sorte de verre incolore, si l'oxyde est incolore lui-même, et coloré diversement selon l'espèce d'oxyde coloré qui est combiné avec lui.

L'hydrogène décompose à une température élevée les borates dont les bases sont réductibles. Le carbone les décompose de la même manière et plus complétement, car avec quelques-uns l'acide borique lui-même est réduit ; et il se produit un borure métallique, si le métal peut se combiner avec les métalloïdes, comme le fer, autrement le métal et le bore restent isolés séparément.

Le potassium et le sodium réduisent aussi les borates, en mettant une partie du bore en liberté.

Les borates sont tous insolubles ou presque insolubles dans l'eau,

Digitized by Google

excepté ceux dont les bases sont alcalines. Les borates insolubles se dissolvent en général lorsqu'on ajoute un acide pouvant former des sels solubles.

Les acides solubles et étendus d'eau décomposent tous les borates lorsqu'on aide l'action par la chaleur : l'acide ajouté se combine avec la base et sépare l'acide borique, qui cristallise par le refroidissement, si la quantité d'eau n'est pas trop considérable; il n'y a que les acides carbonique et sulfhydrique qui soient sans action.

L'acide silicique les décompose à la chaleur du rouge blanc; l'acide borique se volatilise en entier, lorsqu'on maintient l'action de la chaleur pendant un temps suffisant.

La constitution réelle des borates est aussi incertaine que celle de l'acide borique. On a vu que l'on n'était pas certain de la formule que l'on devait choisir pour cet acide, entre celle BO^3 et celle B^2O^6. Si l'on prend la première de ces formules, les borates neutres sont de véritables biborates que l'on doit écrire $RO, 2\ BO^3$. Si, au contraire, on prend la seconde, ce sont des borates simples, représentés par la formule RO, B^2O^6. C'est la première opinion qui a été préférée : dans l'une comme dans l'autre hyphothèse, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 6. Ceux qui sont solubles ont toujours une réaction alcaline.

Préparation.

Les borates solubles se préparent directement par l'acide borique et la base alcaline, libre ou carbonatée; ceux qui sont insolubles, par double décomposition.

Usages.

Un seul borate est employé, c'est celui de soude.

État naturel.

On trouve dans la nature trois borates : celui de soude, que l'on retire des eaux de quelques lacs du Thibet, d'où on l'exporte sous le nom de *tinkal;* celui de magnésie, que l'on connaît en minéralogie sous le nom de *boracite,* qui se trouve aux environs de Magdebourg; enfin un borate de chaux et de magnésie, que l'on commence à exporter depuis quelque temps du Pérou, où il se trouve dans le voisinage du nitrate de soude.

Digitized by Google

Caractères.

L'insolubilité de la plupart des borates, leur décomposition par les acides étendus, peuvent les faire reconnaître en partie. L'acide borique isolé dans cette dernière réaction, mis en digestion avec l'alcool pendant un certain temps, s'y dissout en petite quantité : si l'on enflamme cet alcool, la flamme prend, à la fin surtout, une belle couleur verte. Le caractère le plus marqué est le résultat de l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange du borate avec du fluorure de calcium, qui produit à chaud du fluorure de bore qui se dégage en produisant des fumées blanches, épaisses; si l'on fait l'expérience dans un tube un peu long et que l'on y plonge un morceau de papier, celui-ci noircit immédiatement.

SILICATES.

Les silicates sont tous complétement indécomposables par la chaleur, excepté ceux dont la base est elle-même réductible.

Tous sont insolubles. Les silicates formés par les bases alcalines se dissolvent à froid, s'ils contiennent un excès de base; autrement ils ne se dissolvent que dans l'eau bouillante, et deviennent insolubles si l'acide est en excès. Ils sont en général fusibles. Si cependant la base est d'une grande infusibilité, ils résistent à l'action même d'une forge; cette résistance à l'action du feu est d'une grande utilité pour l'application que l'on fait de ces composés pour la fabrication de briques et de creusets qui doivent être longtemps exposés à de très-fortes chaleurs longtemps maintenues.

Les silicates, infusibles quand ils sont seuls, deviennent souvent fusibles lorsqu'on leur ajoute une base autre que celle qui s'y trouve; si cette base est un alcali, la fusion s'opère toujours. Dans ce cas, si l'on met un excès de l'alcali ou même de son carbonate, la base qui constituait le silicate insoluble est séparée entièrement; sans cela, il se forme un silicate double. Les silicates alcalins simples ou doubles perdent toujours une partie de l'alcali, qui se volatilise pendant la fusion. C'est pourquoi, pour la fabrication du verre, on ne retrouve pas dans la composition de ce produit la proportion de potasse ou de soude qui devait s'y trouver d'après celle des mélanges.

Lorsqu'un silicate est en dissolution dans l'eau, les acides le décomposent à froid comme à chaud; l'acide carbonique de l'air suffit

Digitized by Google

pour les décomposer à la longue. Les silicates insolubles dans l'eau peuvent être décomposés par les acides puissants, si l'acide silicique n'est pas en excès : l'acide silicique séparé de la base est alors sous forme de gelée ; ces silicates sont alors décomposés, quand on les fond avec du bisulfate de potasse ; si le silicate, d'après son degré de saturation, est inattaquable par les acides en général, l'acide fluorhydrique les décompose toujours en produisant du fluorure de silicium : ce moyen est souvent employé pour analyser les silicates insolubles et inattaquables par les autres acides, tels que les verres, les porcelaines, les émaux, les poteries, etc.

La constitution des silicates est encore plus incertaine que celle des borates, celle de l'acide silicique n'étant pas bien positivement établie : mais, dans l'hypothèse admise comme la plus probable, d'après laquelle la formule est SiO^3, dans les silicates neutres l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 3. On obtient des silicates acides et des silicates basiques. Dans les silicates acides, pour 1 équivalent de base il y a $1\frac{1}{3}$ d'équivalent d'acide, nombre anormal et qui ne le serait pas en supposant à l'acide silicique les formules SiO ou SiO^2.

Dans les silicates basiques, pour 1 équivalent d'acide il peut y avoir $1\frac{1}{2}$, 3, et 6 équivalents de base.

Les silicates se combinent facilement entre eux pour produire des silicates doubles et même triples, etc. En général, ces silicates multiples sont plus facilement fusibles que les silicates simples et plus facilement attaquables par les acides.

Préparation.

On ne prépare les silicates solubles que dans les laboratoires. Les silicates insolubles pourraient s'obtenir doubles par décompositions. Dans les arts, on prépare les silicates insolubles et inattaquables par les acides au moyen de fusion : ce sont les différentes espèces de verres, d'émaux, l'outremer, etc., qui seront le sujet d'un article spécial et détaillé. Quelques silicates métalliques sont au moins en partie décomposés par le charbon, qui réduit une portion du métal.

On trouve dans la nature un nombre considérable de silicates, presque tous multiples, qui constituent des espèces minérales importantes, des roches et même des terrains considérables ; plusieurs de ces silicates ont des usages importants. Ainsi les feldspaths, qui sont des silicates d'alumine et de potasse ou de soude le plus ordinairement, sont employés pour faire l'émail des porcelaines et poteries fines,

Digitized by Google

certaines espèces de bouteilles, etc. Ces mêmes feldspaths, décomposés spontanément par l'action lente des influences atmosphériques, produisent le kaolin qui sert à faire la porcelaine, les argiles, dont les usages sont si multipliés pour les poteries plus ou moins communes, la fabrication des briques, creusets, tuiles, etc... ; les roches volcaniques, telles que basaltes, wakes, laves; quelques-uns constituent des pierres précieuses, comme les rubis spinels, les cymophanes, les euclases, les émeraudes, les topazes, les grenats, etc.

Caractères distinctifs.

Tous les silicates solubles ou attaquables par les acides, traités par l'acide chlorhydrique, donnent une gelée transparente. Si l'on évapore ensuite la matière à siccité, et qu'on la traite alors par de l'eau à laquelle on ajoute un peu du même acide, l'acide silicique reste en poudre insoluble, impalpable et rude au toucher.

Lorsque le silicate est insoluble ou inattaquable par les acides sulfurique ou chlorhydrique, on le réduit en poudre pour le mélanger avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude, ou mieux des deux; ce qui produit un silicate soluble, et à plus forte raison attaquable; on le traite alors par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi reconnaître la présence d'un silicate en le mêlant avec du fluorure de calcium bien pur et de l'acide sulfurique concentré, dans une cornue de plomb ou de platine, pour produire du fluorure de silicium.

Enfin, si l'on chauffe au chalumeau un silicate avec du phosphate double de soude et d'ammoniaque (*sel de phosphore*), l'acide phosphorique, dont une partie devient libre par suite du dégagement de l'ammoniaque, dissout, en fondant, les bases et seulement des traces d'acide silicique, dont la plus grande partie forme au milieu du globule vitreux une sorte de nuage flottant pendant la fusion. Après le refroidissement, le verre devient opalin.

PHOSPHATES.

L'acide phosphorique présente des modifications dans ses propriétés que l'on peut considérer comme isomériques ou allotropiques; dans la première de ces modifications, il est monohydraté et monobasique, c'est-à-dire que l'équivalent d'acide phosphorique PO^5 forme des sels neutres quand on le combine avec un seul équivalent de base, RO; et dans cet état on le nomme *métaphosphorique*, et

Digitized by Google

les sels qu'il forme, *métaphosphates :* alors l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5.

Dans la seconde modification, il est bihydraté et bibasique, c'est-à-dire que cet acide, abstraction faite de l'eau, et qui est de même représenté par la formule PO^5, forme des sels neutres quand on le combine avec 2 équivalents de base, 2 RO. Dans ce cas, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 2 à 5 : on les nomme *pyrophosphates.*

La troisième modification est l'acide trihydraté et tribasique, dont la saturation n'est obtenue que par équivalents de base pour 1 d'acide PO^5, 3 RO ; ce sont les *phosphates ordinaires.*

Ces trois modifications présentent des caractères communs, et d'autres qui permettent de les distinguer les uns des autres.

Tous ces genres de phosphates neutres sont insolubles, excepté ceux dont la base est alcaline. Ils sont indécomposables par la chaleur seule, à moins que la base ne soit volatile, comme l'ammoniaque, ou réductible par l'action de la chaleur, c'est-à-dire les oxydes des métaux de la dernière section, excepté peut-être l'argent.

L'hydrogène décompose les phosphates à la température rouge, qui doit être d'autant plus élevée que la base est plus difficile à réduire : il se forme de l'eau, une portion plus ou moins considérable de phosphore se volatilise, il reste un phosphure incomplet, et le métal demeure presque tout à fait pur de phosphore, si son phosphure est décomposable par la chaleur.

Le carbone produit des phénomènes du même ordre. Cependant, avec ceux dont les bases sont irréductibles par le charbon, c'est-à-dire des deux premières sections, une portion seulement de l'acide phosphorique est décomposée, il reste un phosphate basique : avec les autres il reste un phosphure métallique plus ou moins complet ; dans tous les cas, il y a dégagement d'oxyde de carbone.

Le bore et le silicium, qui sont les analogues du carbone, agiraient probablement de la même manière.

Le chlore est sans action sur les phosphates ; mais, si l'on chauffe au rouge un mélange de phosphate et de charbon, et que l'on fasse passer un courant de gaz chlore sec, ce corps se combine avec le métal et le phosphore ; il y a en même temps dégagement d'oxyde de carbone.

Le soufre les décompose au rouge sombre. Il se produit de l'acide sulfureux et un sulfure métallique. Le phosphore décompose aussi

Digitized by Google

les phosphates en produisant un mélange de phosphate et de phosphure.

Les phosphates, insolubles dans l'eau, sont solubles dans les acides, qui, leur enlevant une partie de leur base, les transforment en phosphates acides, qui sont alors solubles dans l'eau. On peut, au moyen de l'acide sulfurique, séparer entièrement l'acide phosphorique des phosphates de baryte et de plomb, et peut-être de strontiane, les sulfates de ces bases étant aussi insolubles dans un excès d'acide que dans l'eau. L'acide sélénique produit le même résultat.

L'acide nitrique, ne formant que des sels solubles, dissout tous les phosphates, sans exception.

Les phosphates peuvent être avec excès d'acide ou de base, et produire ainsi des sesqui et des bisels acides ou basiques.

Les métaphosphates, pyrophosphates et phosphates ordinaires présentent quelques différences qu'il est utile de connaître.

Les *métaphosphates* solubles ne sont pas cristallisables ; ils se prennent en masse gommeuse, comme l'acétate d'alumine ; ceux qui contiennent un excès d'acide précipitent néanmoins la dissolution de chlorure de barium ; ceux qui sont solubles précipitent le nitrate d'argent en blanc, et la liqueur est neutre ; ils se changent spontanément, au bout de quelque temps, en pyrophosphates.

On obtient ceux qui sont solubles en neutralisant l'acide phosphorique monohydraté par les dissolutions des alcalis ou de leurs carbonates, ou enfin par la calcination au rouge des pyrophosphates acides, dont la composition, étant RO,HO,PO^5, devient RO,PO^5 par l'action de la chaleur : l'acide séparé de ces sels coagule l'albumine.

Les *pyrophosphates* solubles sont cristallisables, et les cristaux chauffés à la température du bain d'huile bouillante, environ $+350°$, perdent toute leur eau : ceux qui sont solubles précipitent les sels d'argent en blanc, et la liqueur reste neutre. L'acide séparé de ces sels ne coagule pas l'albumine. Les pyrophosphates neutres ont pour formule $2\,RO,\ PO^5$. Un des deux équivalents de base peut être remplacé par 1 équivalent d'eau : le sel est alors représenté par la formule $RO,HO,\ PO^5$; il est acide, et peut être transformé en métaphosphate par la calcination. On obtient ceux qui sont solubles en chauffant au rouge un phosphate ordinaire de la formule $2\,RO,\ HO,\ PO^5$. L'eau est éliminée ; il reste $2\,RO,\ PO^5$, qui est le pyrophosphate.

Les phosphates ordinaires solubles sont cristallisables ; ils ne contiennent ordinairement que 2 équivalents de base réelle, quoique l'acide soit tribasique ; le troisième équivalent de base est remplacé

Digitized by Google

par 1 équivalent d'eau qui en remplit le rôle, et qui, ne pouvant être éliminé par la température de + 350°, n'est chassé que par la chaleur rouge, qui le transforme alors, comme on a vu plus haut, en pyrophosphate.

Pour obtenir le phosphate soluble à 3 équivalents de base, il faut ajouter 1 équivalent de base RO au sel représenté par 2 RO, HO, PO^5, et chauffer à la température rouge, qui seule peut chasser l'eau à laquelle la base ajoutée se substitue; et l'on obtient ainsi le phosphate 3 RO, PO^5. Les phosphates insolubles ont toujours, au contraire, cette dernière formule. Les phosphates ordinaires solubles 2 RO, HO, PO^5, précipitent le nitrate d'argent en jaune, ce qui les distingue des méta et pyrophosphates qui donnent un précipité blanc; et de plus la liqueur est acide, ce qui n'a pas lieu avec les deux autres: la raison en est simple, en effet, $2\,NaO + HO + PO^5 + 3\,(AgO, NO^5) = 3\,AgO + PO^5 + 2\,(NaO, NO^5) + NO^5, HO$. Les 3 équivalents d'oxyde d'argent étaient combinés avec 3 équivalents d'acide nitrique; ils déplacent les 2 équivalents de soude qui ne peuvent se combiner qu'à 2 des 3 équivalents d'acide nitrique dont le troisième, libre, se combine avec l'eau et lui donne la réaction acide. L'acide isolé ne coagule pas l'albumine, et, au contraire, peut dissoudre l'albumine coagulée.

Dans ces phosphates ordinaires, on peut avoir les trois compositions suivantes :

$$RO + 2\,HO + PO^5;$$
$$2\,RO + HO + PO^5;$$
$$3\,RO + PO^5.$$

On peut facilement obtenir ceux qui sont solubles en saturant l'acide obtenu par voie humide par les alcalis ou leurs carbonates, et les autres par double décomposition.

On trouve dans la nature un certain nombre de phosphates. Le seul qui soit abondant, et qui est le plus important, est celui de chaux; il se trouve en masse considérable dans l'Estramadure espagnole; il fait la partie principale des os des animaux : les herbivores le trouvent dans les plantes, lesquelles le tirent du sol calcaire qui y existe naturellement ou que l'on y ajoute comme amendement, le calcaire renfermant toujours une certaine proportion de phosphate de chaux. On trouve aussi des phosphates de potasse, de soude, de magnésie, d'yttria, d'alumine, de manganèse, de fer, d'urane, de cuivre, et de phosphates doubles d'ammoniaque et de magnésie, de manganèse et de fer.

Digitized by Google

Usages.

On n'emploie dans les arts que le phosphate acide de chaux, pour la préparation du phosphore; celui de cobalt mêlé à l'alumine, pour préparer le bleu Thénard; le pyrophosphate de soude, pour certains bains destinés à la dorure, l'argenture, et surtout l'étamage par voie humide; pour les besoins de la médecine, les phosphates de chaux et de soude; pour l'agriculture, le phosphate basique de chaux des os des animaux.

Caractères distinctifs.

Les phosphates insolubles se dissolvent dans l'acide nitrique, sans dégager de gaz ni de vapeurs. Les phosphates anhydres, chauffés dans un tube avec du potassium, donnent du phosphure de potassium, qui, très-légèrement humecté, produit une odeur alliacée d'hydrogène phosphoré tout à fait caractéristique. Un phosphate soluble donne par les sels de plomb un précipité blanc; ce précipité, séché et chauffé au chalumeau, fond en un globule qui, par le refroidissement, prend une forme polyédrique dont les facettes sont très-distinctes.

Pour obtenir ce phosphate de plomb, si le phosphate à examiner est insoluble, on le fait bouillir avec de la potasse ou de la soude; ce qui produit un phosphate soluble, que l'on traite alors par le nitrate de plomb.

PHOSPHITES.

Les phosphites possèdent beaucoup des caractères des phosphates par rapport aux réactions; ainsi tous les phosphites sont insolubles, excepté ceux qui sont formés par les bases alcalines, et sont même déliquescents. Les phosphites sont décomposables par la chaleur, en donnant un phosphate, et des produits gazeux qui varient selon la nature de la base et le degré de saturation du sel; les uns dégagent une grande quantité d'hydrogène, mêlé d'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, et quelquefois du phosphore. Quelques-uns produisent de l'oxyde de phosphore qui colore le phosphate; ce sont ceux dont les bases sont facilement réductibles : projetés sur un charbon rouge ou chauffés sur une lame de platine, ils produisent une flamme jaune.

Les phosphites solubles ont une saveur qui est sensiblement alliacée. Lorsqu'on ajoute un acide à leurs dissolutions, ils réduisent

Digitized by Google

facilement les oxydes de mercure et d'argent; le chlore et l'acide nitrique les changent en phosphates; le contact de l'air les change en phosphates. Dans les phosphites neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 3. On connaît des phosphites basiques dans lesquels pour 1 équivalent d'acide il y a 1 $\frac{1}{2}$ et 3 équivalents de base.

On obtient les phosphites solubles en combinant directement l'acide avec les bases alcalines, et ceux qui sont insolubles par double décomposition : la précipitation s'opère souvent très-lentement. Ils sont sans usages, et l'on n'en trouve aucun dans la nature.

Caractères.

La manière dont ils se comportent par la chaleur et lorsqu'on les projette sur des charbons rouges les distingue des phosphates et des autres sels insolubles.

HYPOPHOSPHITES.

Les hypophosphites sont tous plus ou moins solubles. La chaleur les décompose comme les phosphites : il reste un phosphate; et il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Tous contiennent de l'eau de combinaison qu'on ne peut leur faire perdre sans que le sel se décompose en même temps que l'eau qui cède son oxygène au phosphore. Les hypophosphites cristallisés contiennent souvent, en outre, de l'eau de cristallisation : celle-ci peut être éliminée facilement à la température de + 100. Les dissolutions des hypophosphites se changent à la longue en phosphites au contact de l'air, puis en phosphates.

Quelques hypophosphites sont déliquescents et peuvent se dissoudre dans l'alcool; cette dernière propriété permet de les séparer des phosphites, qui y sont insolubles, même quand ils sont déliquescents. Dans les hypophosphites neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont en proportions égales.

On obtient les hypophosphites des bases alcalines et alcalino-terreuses en traitant leurs phosphures par l'eau, qui par sa réaction produit des phosphures d'hydrogène et un hypophosphite. Les autres peuvent s'obtenir directement, ou mieux en traitant l'hypophosphite de baryte par le sulfate de la base que l'on veut combiner avec l'acide hypophosphoreux, si son sulfate est soluble. Ainsi, pour obtenir l'hypophosphite de cuivre, on traiterait l'hypophosphite de baryte par

Digitized by Google

le sulfate de cuivre, et l'on obtiendrait du sulfate de baryte insoluble et de l'hypophosphite de cuivre en dissolution : on les sépare en filtrant la liqueur $(BaO, 2HO, PO) + CuO, SO^3 = (CuO, 2HO, PO) + BaO, SO^3$.

On ne trouve aucun hypophosphite naturel; et l'on n'utilise que l'hypophosphite de baryte dans les laboratoires pour se procurer l'acide hypophosphoreux.

Caractères.

Leur décomposition par la chaleur se distingue de tous les sels, excepté les phosphites; mais ils diffèrent de ceux-ci en ce qu'ils ne produisent pas de précipité dans les dissolutions des sels de baryte.

ARSÉNIATES.

Les arséniates neutres sont insolubles, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Ceux qui sont insolubles dans l'eau se dissolvent facilement dans les acides qui forment des sels solubles avec les bases combinées. La chaleur seule est sans action sur les arséniates dont les bases sont irréductibles par la chaleur : tous sont plus ou moins facilement fusibles.

La carbone décompose tous les arséniates à la chaleur rouge. Le produit de la décomposition varie selon la nature de la base; si elle est irréductible par le carbone, l'acide seul est décomposé, et l'arsenic mis en liberté se volatilise. L'expérience peut être faite dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités : alors l'arsenic volatilisé par la chaleur se condense sur les parties froides du tube. Si la base est facilement réductible, il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme un arséniure. Si la base ne se réduit que par l'action d'une température très-élevée, ce n'est pas de l'acide carbonique seul qui se dégage, mais un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'arséniure formé ne retenant pas tout l'arsenic, une partie de ce dernier se volatilise.

Lorsqu'on ajoute de l'acide borique au mélange de charbon et d'arséniate, il s'empare de la base; et l'arsenic, toujours entièrement volatilisé, se condense dans les parties froides du tube.

Si l'on chauffe au chalumeau un arséniate placé sur un charbon, l'acide réduit donne des vapeurs blanches dont l'odeur d'ail est facile à reconnaître.

Les arséniates neutres, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans les

Digitized by Google

acides, qui les transforment en biarséniates solubles. Ces dissolutions, ainsi que celles des arséniates neutres solubles, sont difficillement précipitées par l'acide sulfhydrique. Si la dissolution est concentrée, la précipitation se fait mieux et plus promptement. Si l'on fait bouillir la dissolution d'un arséniate avec un sulfite, l'acide sulfureux se change en acide sulfurique aux dépens de l'acide arsénique, qui est réduit à l'état d'acide arsénieux : $RO,AsO^5 + 2\ ROSO^2$, ou mieux $RO, 2\ SO^2 = RO, ASO^3 + RO, 2\ SO^3$.

Après cette transformation, l'acide sulfhydrique produit immédiatement le précipité jaune de sulfure d'arsenic.

Dans les arséniates neutres, l'oxygène de la base et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5; mais il y a des arséniates bibasiques et des biarséniates.

Préparation.

Les arséniates peuvent être obtenus directement, quand ils sont solubles; ceux de potasse et de soude s'obtiennent plus ordinairement en chauffant au rouge un mélange du nitrate de la base avec l'acide arsénieux. Ceux qui sont insolubles s'obtiennent par double décomposition, mais souvent le produit est un arséniate basique.

On trouve dans la nature les arséniates de chaux, de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre, de plomb, et un phosphorarséniate de plomb.

On ne se sert des arséniates que dans les laboratoires; dans la préparation de quelques médicaments, on emploie l'arséniate de soude.

Caractères.

Ce sont ceux d'abord qui servent à dénoter la présence de l'arsenic soit par l'action du chalumeau, soit au moyen de l'appareil de Marsh Mais ces caractères leur sont communs avec ceux de toutes les combinaisons arsénicales, ainsi que la précipitation en jaune par l'acide sulfhydrique : le caractère distinctif est le précipité rouge-brique que les arséniates neutres solubles produisent avec le nitrate d'argent également neutre.

ARSÉNITES.

Les arsénites sont insolubles comme les arséniates, c'est-à dire que ceux des bases alcalines seuls sont solubles. Ils sont beaucoup moins stables que les arséniates. La chaleur les décompose : les résultats varient selon l'énergie de la base et selon qu'elle est réduc-

Digitized by Google

tible ou non. Lorsque la base est faible, l'acide arsénieux se dégage en entier; si, au contraire, la base est énergique, l'acide arsénieux se décompose en arsenic et acide arsénique.

$$5\ KO, AsO^3 = 2KO + 3KO, AsO^5 + 2\ As.$$

Le charbon seul, mêlé avec l'acide borique, agit sur les arsénites de la même manière que sur les arséniates.

Le chlore, l'acide hypochloreux, et probablement les acides chloreux et hypochlorique, transforment les arsénites en arséniates; l'acide nitrique produit, au moins en partie, la même réaction.

Les arsénites insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides : ceux de baryte, de strontiane et de chaux se dissolvent aussi dans un grand excès de base. Les arsénites dissous dans l'eau ou les acides sont immédiatement précipités en jaune par l'acide sulfhydrique. Si la base est de la seconde section, l'action n'a lieu que si l'on ajoute un excès d'acide.

Lorsqu'à une dissolution concentrée d'un arsénite on ajoute un acide en quantité suffisante pour neutraliser complétement la base, cette dissolution laisse déposer au bout de quelque temps la plus grande partie de l'acide arsénieux, s'il n'est pas soluble dans l'acide employé.

Préparation.

On obtient les arsénites alcalins directement par l'ébullition prolongée de la dissolution de potasse ou de soude avec l'acide arsénieux en poudre. Ceux qui sont insolubles s'obtiennent par double décomposition.

On emploie dans les arts l'arsénite de soude pour obtenir l'arsénite de cuivre, qui est d'une belle couleur vert-pistache, et sert comme couleur pour les papiers de tenture et les impressions sur toile et sur laine.

Caractères.

Les caractères de l'arsenic s'y décèlent par les mêmes moyens que pour les arséniates, dont ils diffèrent : 1° en ce que leurs dissolutions sont immédiatement précipitées par l'acide sulfhydrique; 2° en ce qu'elles donnent un précipité vert avec les sels de cuivre, et un jaune pâle avec les sels d'argent.

Les cyanates, fulminates, cyanurates, ont leurs caractères particuliers comme les autres genres de sels; mais ils dépendent plutôt des réactions organiques, et c'est en traitant de ces matières qu'il

Digitized by Google

serait utile de les donner. Comme ils ont, à part l'intérêt purement scientifique, peu d'importance, on ne citera que ceux qui peuvent offrir quelque intérêt.

Les acides produits par les métaux forment aussi des sels, souvent très-importants par leurs applications et par le rôle qu'ils jouent dans un grand nombre de réactions. Mais on ne peut faire l'histoire de leurs caractères qu'après avoir décrit les acides qui les produisent. C'est donc en traitant de chaque métal que nous devrons parler des propriétés générales des sels que présentent les acides qu'ils sont susceptibles de former.

FIN DU PREMIER VOLUME.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME.

	Pages.
Préface	v
Généralités	1
Cristallographie	5
Nomenclature	9
Loi des proportions multiples	14
Loi des équivalents	*ib.*
Symboles et formules chimiques	16
Hydrogène	23
Oxygène	26
Nitrogène ou azote	33
Air	35
Eau	47
Essais des eaux	65
Épuration des eaux	66
Bioxyde d'hydrogène, eau oxygénée	71
Acide nitrique	75
Acide nitrique anhydre	81
Acide hyponitrique	84
Acide nitreux	86
Bioxyde de nitrogène ou d'azote	*ib.*
Protoxyde nitrogène	88
Ammoniaque	92
Préparation de l'ammoniaque en grand	96
Amide	97
Ammonium	*ib.*
Fluor	*ib.*
Acide fluorhydrique	98
Chlore	101
Préparation du chlore	103
Prépartion du chlore en grand	105
Acide chlorhydrique	109
Préparation de l'acide chlorhydrique en grand	113
Combinaisons oxygénées du chlore	117
Acide chlorique	118
Acide perchlorique	120
Acide hypochlorique	120
Acide chloreux	121
Acide hypochloreux	122
Chlorure de nitrogène ou d'azote	124
Brome	*ib.*
Acide bromhydrique	127
Acide bromique	128
Acide hypobromeux	*id.*
Bromure de nitrogène	129
Chlorure de brome	*ib.*
Iode	*ib.*
Sublimation de l'iode	133
Acide iodhydrique	134
Acide iodique	136
Acide périodique	139
Acide hypo-iodique	140
Iodure de nitrogène ou d'azote	*ib.*
Protochlorure d'iode	141
Perchlorure d'iode	142
Bromure d'iode	*ib.*
Soufre	143
Extraction du soufre	146
Acide sulfhydrique	151
Bisulfure d'hydrogène	154
Acide sulfureux	156
Préparation de l'acide sulfureux	159
Acide sulfurique	162
Acide sulfurique hydraté	163
Acide sulfurique de Saxe	167
Acide sulfurique anhydre	168
Préparation de l'acide anhydre	170
Préparation de l'acide de Saxe	*ib.*
Préparation de l'acide sulfurique ordinaire	171
Chambre de plomb	174
Alambic pour l'acide sulfurique	178
Acide hyposulfureux	182
Acide hyposulfurique	183

Digitized by Google

Pages.

Acide hyposulfurique monosulfure..... 184
Acide hyposulfurique bisulfuré. 185
Id. *id.* trisulfuré. *ib.*
Sulfure de nitrogène..... 186
Protochlorure de soufre..... 187
Bichlorure de soufre..... 188
Chlorure de soufre..... 190
Perchlorure de soufre..... *ib.*
Bromure de soufre..... 191
Iodure de soufre..... *ib.*
Fluorure de soufre..... *ib.*
Sélénium..... 192
Extraction du sélénium..... 193
Acide sélénhydrique..... 194
Oxyde de sélénium..... 195
Acide sélénieux..... *ib.*
Acide sélénique..... 196
Protochlorure de sélénium.... 197
Bichlorure de sélénium..... *id.*
Bromure de sélénium..... 198
Tellure..... *ib.*
Acide tellurhydrique..... 199
Acide tellureux..... 201
Acide tellurique..... 202
Protochlorure de tellure..... *ib.*
Bichlorure de tellure..... 203
Carbone..... *id.*
Diamant..... 205
Graphite ou plombagine..... 207
Charbon des cornues à gaz.... 209
Anthracite..... 211
Composition des anthracites.... 212
Houille et coke..... 213
Composition des houilles..... 218
Lignites..... 219
Composition des lignites..... 220
Tourbes..... 221
Composition des tourbes..... 223
Charbon de bois..... 224
Composition du charbon de bois. 228
Fabrication du charbon de bois. 231
Carbonisation par distillation.. 237
Noir de fumée..... 243
Noir de lampe..... 247

Pages.

Fabrication du charbon de Paris. 250
Carbonisation des brindilles.... 252
Charbon animal..... 253
Tableau des pouvoirs décolorants. 254
Charbon de schiste..... 257
Composition des cendres des combustibles..... 261
Analyse des combustibles..... 262
Tableau des pouvoirs calorifiques. 266
Hydrogène protocarboné..... 269
Hydrogène bicarboné..... 272
Hydrogène carboné..... 276
Bicarbure d'hydrogène, $C^8 H^8$.. 277
Bicarbure d'hydrogène, $C^{12} H^6$.. 278
Sesquicarbure d'hydrogène.... *ib.*
Gaz d'éclairage..... 279
Gaz de houille..... 280
Appareil pour la fabrication du gaz de houille..... 284
Fabrication du gaz d'huile..... 293
Éclairage au gaz hydrogène.... 294
Oxyde de carbone..... 299
Acide carbonique..... 302
Acide carbonique liquide..... 308
Appareil Thilorier..... 309
Appareil Bianqui..... 311
Acide carbonique solide..... 313
Acide chlorocarbonique..... 318
Acide oxalique..... 319
Acide mesoxalique..... 320
id. mellitique..... *ib.*
id. rhodicique..... *ib.*
Cyanogène..... 321
Paracyanogène..... 325
Acide cyanhydrique..... 327
Acide cyanique..... 334
Acide fulminique..... 336
Acide cyanurique..... 337
Sesquichlorure de carbone.... 339
Protochlorure de carbone..... 340
Sous-chlorure de carbone..... 341
Perchlorure de carbone..... 342
Bromure de carbone..... 344
Iodure de carbone..... 346
Sulfure de carbone..... *ib.*

Digitized by Google

Pages.

Bisulfite de perchlorure de carbone..... 351
Bisulfite de protochlorure de carbone..... 353
Séléniure de carbone..... 354
Chlorure de cyanogène gazeux. 355
Id. *id.* liquide.. 356
Id. *id.* solide... 357
Bromure de cyanogène..... 358
Iodure de cyanogène..... 359
Sulfocyanogène..... 360
Acide sulfocyanhydrique..... 362
Bore..... 364
Acide borique..... 367
Extraction de l'acide borique... 369
Chlorure de bore..... 374
Bromure de bore..... *ib.*
Fluorure de bore..... *ib.*
Acide fluoborique..... 376
Acide hydro-fluoborique..... 377
Sulfure de bore..... 378
Silicium..... 379
Acide silicique..... 383
Chlorure de sicilium..... 389
Bromure de silicium..... 391
Fluorure de silicium..... 392
Acide hydrofluosilicique..... 393
Sulfure de silicium..... 396
Carbure de silicium..... *ib.*
Phosphore..... 397
Phosphore ordinaire..... *ib.*
Phosphore rouge..... 399
Préparation du phosphore..... 400
Fabrication du phosphore en grand..... 404
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène..... 407
Hydrogène phosphoré..... 408
Phosphure d'hydrogène liquide. 411
Phosphure d'hydrogène solide.. 413
Acide phosphorique..... 415
Acide métaphosphorique..... 418
Acide pyrophosphorique..... 419
Acide phosphorique ordinaire.. 420
Acide phosphoreux..... 422

Pages.

Acide hypophosphoreux..... 423
Acide phosphatique..... 424
Oxyde de phosphore..... 425
Oxyde de phosphore jaune.... 427
Phosphure de nitrogène..... 428
Protochlorure de phosphore... 429
Perchlorure de phosphore..... 430
Protobromure de phosphore... 433
Perbromure de phosphore..... *ib.*
Iodure de phosphore..... 434
Fluorure de phosphore..... *ib.*
Sulfure de phosphore..... *ib.*
Sous-sulfure *id*..... 435
Proto-sulfure *id*..... *ib.*
Arsenic..... 436
Hydrure d'arsenic..... 439
Hydrogène arseniqué..... *ib.*
Oxyde d'arsenic..... 441
Acide arsenieux..... 442
Acide arsénique..... 447
Chlorure d'arsenic..... 448
Bromure d'arsenic..... 449
Iodure d'arsenic..... 450
Fluorure d'arsenic..... *id.*
Sulfure noir d'arsenic..... 451
Bisulfure d'arsenic..... *id.*
Trisulfure d'arsenic..... 452
Pentasulfure d'arsenic..... 454
Persulfure d'arsenic..... 455
Séléniure d'arsenic..... 156
Phosphure d'arsenic..... *ib.*
Recherche de l'arsenic dans les empoisonnements..... 456
Métaux..... 462
Caractères physiques des métaux. *ib.*
Propriétés chimiques des métaux. 471
Oxydes métalliques..... 477
Préparation des oxydes..... 481
Tableau des oxydes et acides métalliques..... 484
Nitrures..... 487
Combinaisons des métaux avec le chlore..... *ib.*
Sulfures..... *ib.*
Préparation des sulfures..... 491

Digitized by Google

	Pages.
Séléniures	493
Tellurures	494
Carbures	495
Borures	id.
Siliciures	496
Phosphures	id.
Alliages	498
Généralités sur les sels	504
Action de l'électricité sur les sels	513
Action de la chaleur id.	514
Action de l'eau id.	516
Mélanges réfrigirants	517
Tableau des températures d'ébullition de dissolutions saturées de sels	520
Action de l'air	522
Action des métalloïdes	ib.
Action des métaux	523
Action des acides	525
Action des bases	527
Action réciproque des sels	529
Action par voie humide	ib.
Action par voie sèche	533
Chlorures	ib.
Action des acides sur les chlorures	536
Préparation des chlorures	537
Caractères distinctifs des chlorures	539
Bromures	ib.
Caractères des bromures	541
Iodures	ib.
Préparations des iodures	542
Caractères des iodures	543
Fluorures	544
Préparation des fluorures	545
Caractère des fluorures	ib.
Cyanures	546
Caractères des cyanures	ib.
Sulfocyanures	547
Oxysels. Nitrates ou azotates	ib.
Préparation des nitrates	549
Caractères des nitrates	550
Nitrites	551
Chlorates	ib.
Préparation des chlorates	552
Caractères des chlorates	ib.
Perchlorates	553
Caractères des perchlorates	ib.
Chlorites	ib.
Hypochlorites	554
Préparation des hypochlorites	ib.
Caractères des hypochlorites	555
Bromates	ib.
Iodates	ib.
Periodates	556
Sulfates	ib.
Préparation des sulfates	559
Caractères des sulfates	560
Sulfites	ib.
Préparation des sulfites	561
Caractères des sulfites	562
Hyposulfates	ib.
Caractères des hyposulfates	563
Hyposulfites	ib.
Caractères des hyposulfites	564
Séléniates	565
Sélénites	ib.
Tellurates et tellurites	567
Carbonates	568
Préparation des carbonates	569
Caractères des carbonates	570
Borates	ib.
Caractères des borates	572
Silicates	ib.
Préparation des silicates	573
Caractères des silicates	574
Phosphates	ib.
Caractères des phosphates	578
Phosphites	ib.
Caractères des phosphites	579
Hypophosphites	ib.
Caractères des hypophosphites	580
Arséniates	ib.
Caractères des arséniates	581
Arsénites	ib.
Caractères des arsénites	582
Table	585

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Cabot Science 00340798
3 2044 091 943 720

Digitized by Google